

Quantenmechanische Theorie des
Zirkulardichroismus der Adamantanonderivate
(C_{2v} - Derivate)

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Bernd Richter
aus Berlin

Berlin 1976



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546603_0034

Quantenmechanische Theorie des
Zirkulardichroismus der Adamantanonderivate
(C_{2v}- Derivate)

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin



vorgelegt von
Bernd Richter
aus Berlin

Berlin 1976



1. Gutachter: Prof. Dr. E. Ruch

2. Gutachter: Prof. Dr. A. Schönhofer

Tag der mündlichen Prüfung:

21. DEZ. 1976

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Prof. Dr. E. Ruch am Institut für Quantenchemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Ernst Ruch für die großzügige Förderung der Arbeit und hilfreiche Diskussionen zu danken.

Wie weitgehend diese Arbeit
beinhaltet, ist dem
Betreffenden bekannt.
Die Arbeit ist
beendet.

Die Arbeit ist
beendet.
Die Arbeit ist
beendet.
Die Arbeit ist
beendet.



Die Arbeit ist
beendet.

Die Arbeit ist
beendet.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I Vorbemerkungen	7
1. Einführung	7
2. Die Rotationsstärke	8
3. Chiralitätsfunktionen für C_{2v} -Derivate mit 4 Gerüstplätzen	10
II Die quantenmechanische Behandlung	21
1. Das Modell	21
2. Die Operatoren $\vec{m}$, $\vec{\mu}$ und Θ im Modell $\bar{\mathcal{H}}(\tilde{\mathcal{H}})$	25
3. Störungsrechnung nullter Ordnung	27
4. Störungsrechnung erster Ordnung	28
5. Störungsrechnung zweiter Ordnung	30
III Diskussion des Resultats	37
1. Die Einligandenfunktionen erster Ordnung	37
2. Die Einligandenfunktionen zweiter Ordnung	40
3. Die Zweiligandenfunktionen	42
3.1. Die Zweiligandenfunktionen für Chromo- phorgerüste der Kategorie b	45
3.2. Die Zweiligandenfunktionen für Chromo- phorgerüste der Kategorie a	47
4. Adamantanonderivate	50
IV Schlußbetrachtung	56
V Anhang	57
A Koordinatensysteme	57
B Elektromagnetische Momente und Tensoren	58
C Auswahlregeln	60
D Die Multipolreihe	62
E Die Wahl des Koordinatenursprungs	63
F Spezielle Einligandenfunktionen	64
Literaturverzeichnis	65

Inhaltsverzeichnis

Seite

1	1. Vorwort	1
2	2. Einleitung	2
3	3. Die Bedeutung der	3
4	4. Die Bedeutung der	4
5	5. Die Bedeutung der	5
6	6. Die Bedeutung der	6
7	7. Die Bedeutung der	7
8	8. Die Bedeutung der	8
9	9. Die Bedeutung der	9
10	10. Die Bedeutung der	10
11	11. Die Bedeutung der	11
12	12. Die Bedeutung der	12
13	13. Die Bedeutung der	13
14	14. Die Bedeutung der	14
15	15. Die Bedeutung der	15
16	16. Die Bedeutung der	16
17	17. Die Bedeutung der	17
18	18. Die Bedeutung der	18
19	19. Die Bedeutung der	19
20	20. Die Bedeutung der	20
21	21. Die Bedeutung der	21
22	22. Die Bedeutung der	22
23	23. Die Bedeutung der	23
24	24. Die Bedeutung der	24
25	25. Die Bedeutung der	25
26	26. Die Bedeutung der	26
27	27. Die Bedeutung der	27
28	28. Die Bedeutung der	28
29	29. Die Bedeutung der	29
30	30. Die Bedeutung der	30
31	31. Die Bedeutung der	31
32	32. Die Bedeutung der	32
33	33. Die Bedeutung der	33
34	34. Die Bedeutung der	34
35	35. Die Bedeutung der	35
36	36. Die Bedeutung der	36
37	37. Die Bedeutung der	37
38	38. Die Bedeutung der	38
39	39. Die Bedeutung der	39
40	40. Die Bedeutung der	40
41	41. Die Bedeutung der	41
42	42. Die Bedeutung der	42
43	43. Die Bedeutung der	43
44	44. Die Bedeutung der	44
45	45. Die Bedeutung der	45
46	46. Die Bedeutung der	46
47	47. Die Bedeutung der	47
48	48. Die Bedeutung der	48
49	49. Die Bedeutung der	49
50	50. Die Bedeutung der	50
51	51. Die Bedeutung der	51
52	52. Die Bedeutung der	52
53	53. Die Bedeutung der	53
54	54. Die Bedeutung der	54
55	55. Die Bedeutung der	55
56	56. Die Bedeutung der	56
57	57. Die Bedeutung der	57
58	58. Die Bedeutung der	58
59	59. Die Bedeutung der	59
60	60. Die Bedeutung der	60
61	61. Die Bedeutung der	61
62	62. Die Bedeutung der	62
63	63. Die Bedeutung der	63
64	64. Die Bedeutung der	64
65	65. Die Bedeutung der	65
66	66. Die Bedeutung der	66
67	67. Die Bedeutung der	67
68	68. Die Bedeutung der	68
69	69. Die Bedeutung der	69
70	70. Die Bedeutung der	70
71	71. Die Bedeutung der	71
72	72. Die Bedeutung der	72
73	73. Die Bedeutung der	73
74	74. Die Bedeutung der	74
75	75. Die Bedeutung der	75
76	76. Die Bedeutung der	76
77	77. Die Bedeutung der	77
78	78. Die Bedeutung der	78
79	79. Die Bedeutung der	79
80	80. Die Bedeutung der	80
81	81. Die Bedeutung der	81
82	82. Die Bedeutung der	82
83	83. Die Bedeutung der	83
84	84. Die Bedeutung der	84
85	85. Die Bedeutung der	85
86	86. Die Bedeutung der	86
87	87. Die Bedeutung der	87
88	88. Die Bedeutung der	88
89	89. Die Bedeutung der	89
90	90. Die Bedeutung der	90
91	91. Die Bedeutung der	91
92	92. Die Bedeutung der	92
93	93. Die Bedeutung der	93
94	94. Die Bedeutung der	94
95	95. Die Bedeutung der	95
96	96. Die Bedeutung der	96
97	97. Die Bedeutung der	97
98	98. Die Bedeutung der	98
99	99. Die Bedeutung der	99
100	100. Die Bedeutung der	100

I Vorbemerkungen

1. Einführung

Neben der aufwendigen röntgenographischen Methode nach Bijvoet [24] sind die Bestimmung des Zirkulardichroismus (CD) bzw. der optischen Rotationsdispersion (ORD) die wichtigsten Methoden zur Ermittlung der absoluten Konfiguration optisch aktiver Moleküle.

Linear polarisiertes Licht wird bei seiner Ausbreitung in einem optisch aktiven Medium in zweierlei Weise verändert: die lineare Polarisation geht über in elliptische Polarisation (Zirkulardichroismus) und die große Achse der Ellipse wird gegenüber der Polarisationsebene gedreht (zirkuläre Doppelbrechung). Eine quantitative Beschreibung dieser Phänomene liefern - bezogen auf die Länge der durchstrahlten Schicht - der Arkustangens des Verhältnisses von kleiner zu großer Ellipsenachse, die Elliptizität θ (Zirkulardichroismus) und der Winkel zwischen Polarisationsebene und großer Ellipsenachse, der optische Drehwinkel α (zirkuläre Doppelbrechung). Die Vorzeichen werden im Falle rechtselliptischer Polarisation positiv gewählt.

In der klassischen Theorie wird der Zirkulardichroismus (die zirkuläre Doppelbrechung) auf die unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten (Phasengeschwindigkeiten) von rechts- und linkszirkular polarisiertem Licht zurückgeführt, und die Elliptizität (der optische Drehwinkel) ist proportional zur Differenz der Absorptionskoeffizienten k_l und k_r (der Brechungsindizes n_l und n_r); l: links, r: rechts.

Die optische Aktivität einer reinen homogenen Phase ohne Vorzugsrichtung und bei Abwesenheit orientierender äußerer Einflüsse kann nur auf die Chiralität ihrer Moleküle zurückgeführt werden, d.h. die Moleküle sind mit ihren Spiegelbildern nicht durch Rotation und Translation zur Deckung zu bringen. Bei optisch aktiven Mischphasen gilt diese Aussage mindestens für einen Teil der Moleküle. Elliptizität und optischer Drehwinkel sind pseudoskalare Eigenschaften des Mediums, die Vorzeichen wechseln für den Antipoden des Mediums während die Beträge invariant sind.

Eine linear polarisierte Welle läßt sich als Superposition einer

rechts- und einer linkszirkular polarisierten Welle, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten, darstellen. Als chemisches Analogon bietet sich das razemische Gemisch zweier Antipoden an. Im durchstrahlten optisch aktiven Medium liegen zwei diastereomere Teilsysteme vor - entsprechend den Diastereoisomeren in der Chemie. Ebenso wie sich Diastereoisomere in den meisten physikalischen Eigenschaften unterscheiden (Prinzip der Razematspaltung) haben die diastereomeren Teilsysteme optisch aktives Medium/ rechtszirkular polarisierte Welle und optisch aktives Medium/ linkszirkular polarisierte Welle verschiedene Werte für k_l und k_r bzw. n_l und n_r .

Als Resultat einer klassischen Behandlung des Zirkulardichroismus erhalten wir für die Elliptizität [1]

$$\theta(\nu) = \text{Artanh } \frac{1}{4} \{ k_l(\nu) - k_r(\nu) \} \approx \frac{1}{4} \{ k_l(\nu) - k_r(\nu) \}$$

$\theta(\nu)$ und $k_{l,r}(\nu)$ sind Funktionen der Frequenz ν der einfallenden Lichtwelle und der Konzentration der chiralen Spezies. $k_{l,r}(\nu)$ entnehmen wir der Gleichung

$$I_{l,r}(\nu, d) = I_0(\nu) \exp[-k_{l,r}(\nu) d]$$

$I_0(\nu)$ ist die Lichtintensität vor und $I_{l,r}(\nu, d)$ die Intensität nach Durchstrahlen einer Schicht der Länge d .

2. Die Rotationsstärke

Die quantenmechanische Behandlung des Zirkulardichroismus zeigt [2,3,4,5], daß die Übergangswahrscheinlichkeiten eines chiralen Moleküls vom Grundzustand $|0\rangle$ mit der Energie E_0 in den angeregten Zustand $|s\rangle$ mit der Energie E_s im elektromagnetischen Feld von rechts- bzw. linkszirkular polarisiertem Licht der Energie $h\nu = E_s - E_0$ verschieden sind. Das erklärt die Verschiedenheit der Absorptionskoeffizienten k_r und k_l . Ihre Frequenzabhängigkeit resultiert aus der Kopplung von Kern- und Elektronenbewegung, sodaß keine scharfen Linienspektren, sondern verschmierte Bandenspektren beobachtet werden. In guter Näherung haben die Banden

die Gestalt Gauß'scher Glockenkurven. Analog zum Zusammenhang zwischen integrierter Intensität einer UV- Bande und der Dipolstärke fanden Moffit und Moscovitz [6] eine Beziehung zwischen der Elliptizitätsbande und der sog. Rotationsstärke R_s für einen Übergang $|0\rangle \rightarrow |s\rangle$.

$$\theta_s(\nu) = \frac{8\pi^2 N \nu}{3hc} R_s F_s(\nu)$$

(N: Anzahl der chiralen Teilchen pro Volumeneinheit, h: Planck'sches Wirkungsquantum, c: Vakuumlichtgeschwindigkeit)

$F_s(\nu)$ ist eine Funktion, die die Gestalt der Elliptizitätsbande beschreibt, und hat die Eigenschaft

$$\int_0^\infty F_s(\nu) d\nu = 1$$

Für die Rotationsstärke erhalten wir schließlich

$$R_s = \frac{3hc}{8\pi^2 N} \int_0^\infty \theta_s(\nu) d(\ln \nu)$$

Der quantenmechanische Ausdruck für die Rotationsstärke ist der Imaginärteil Im des inneren Produkts von elektrischem $\langle 0 | \vec{m} | s \rangle$ und magnetischem $\langle s | \vec{\mu} | 0 \rangle$ Übergangsdipolmoment

$$R_s = \text{Im} \{ \langle 0 | \vec{m} | s \rangle \cdot \langle s | \vec{\mu} | 0 \rangle \}$$

R_s ist als Produkt eines polaren Vektors $\vec{m}$ mit einem axialen Vektor $\vec{\mu}$ invariant unter Drehungen und wechselt das Vorzeichen unter Spiegelungen, transformiert sich also wie ein Pseudoskalar. Die Matrixelemente von $\vec{m}$ und $\vec{\mu}$ werden mit Eigenfunktionen des elektronischen Hamiltonoperators gebildet, in den die Atomkerne als an ihren Gleichgewichtslagen fixierte klassische Teilchen eingehen.

Zur Berechnung der Rotationsstärke wird die Kenntnis der möglichst

exakten Gesamtwellenfunktion des chiralen Moleküls für Grund- und angeregten Zustand benötigt. Abgesehen von den mit der Teilchenzahl stark anwachsenden numerischen Schwierigkeiten, lassen sich die in der Stereochemie interessierenden Fragestellungen nicht mit Gesamtwellenfunktionen beantworten, es sei denn, daß für jede Detailfrage eine separate aufwendige Rechnung durchgeführt wird. Die Gesamtwellenfunktion gibt Auskunft über ein spezielles Molekül und nicht über Molekülklassen - Gesamtheiten von Molekülen mit einem gemeinsamen Klassenmerkmal.

Die Aufteilung eines Moleküls in einzelne Teilsysteme, z.B. funktionelle Gruppen, und die Diskussion der Einflüsse von Teilsystemen auf Eigenschaften des Gesamtmoleküls sind bewährte Methoden in der Chemie. Ein solches Vorgehen verletzt zwar das Prinzip der Nichtunterscheidbarkeit von Elektronen in einem quantenmechanischen System, es vermittelt jedoch wertvolle qualitative und strukturelle Einsichten.

In der vorliegenden Arbeit wird die Rotationsstärke der Klasse von Molekülen mit einem C_{2v} -symmetrischen Chromophorgerüst in Abhängigkeit von den Eigenschaften der auf dem Gerüst verteilten Liganden (Substituenten) behandelt. Anhand der Klasse der Adamantanonderivate werden die Ergebnisse konkretisiert.

3. Chiralitätsfunktionen für C_{2v} -Derivate mit 4 Gerüstplätzen

Funktionen, die unter Drehoperationen invariant sind und unter Spiegelungsoperationen bei gleichem Betrag ihr Vorzeichen wechseln, heißen pseudoskalar. Chiralitätsfunktionen beschreiben die pseudoskalaren Eigenschaften statistisch orientierter chiraler Moleküle. In der Arbeit von Ruch und Schönhofer[7] wird die algebraische Struktur der Chiralitätsfunktionen von Molekülklassen mit achiralem Gerüst und achiralen Liganden* analysiert. Zentraler Begriff in der Theorie der Chiralitätsfunktionen ist die qualitative Vollständigkeit:

* Die Arbeiten [8,9] behandeln Chiralitätsfunktionen für Molekülklassen mit achiralem Gerüst und chiralen Liganden.

" Eine Chiralitätsfunktion heißt qualitativ vollständig, wenn es kein chirales Isomerengemisch gibt, so daß die durch lineare Superposition entstehende Chiralitätsfunktion für das Gemisch unabhängig von der Natur der Liganden identisch den Wert Null liefert." [7]

Qualitative Vollständigkeit ist genau dann gegeben, wenn die Chiralitätsfunktion zur regulären Induktion nach der Symmetrischen Gruppe S_n der n Gerüstplatzziffern Veranlassung gibt.

Daraus folgt, daß sich jede qualitativ vollständige Chiralitätsfunktion χ in Komponenten $\chi^{(r)}$ zerlegen läßt, von denen jede einmal eine bestimmte, für die Komponente charakteristische, Darstellung der S_n induziert. Die Komponenten lassen sich somit nach den Darstellungen $\Gamma^{(r)}$ bzw. Partitionsdiagrammen $\gamma^{(r)}$ der S_n klassifizieren.

Sind die Gerüstplätze mit teilweise gleichartigen Liganden besetzt, erhält man für solche Molekülklassen einfachere Chiralitätsfunktionen, die nur aus einem Teil der Komponenten qualitativ vollständiger Chiralitätsfunktionen zusammengesetzt sind. Bei Beschränkung auf Isomere mit minimal m gleichartigen Liganden werden nur Komponenten zu Diagrammen, deren erste Zeilen nicht kürzer als m sind, benötigt. Die Beschränkung auf Isomere mit maximal m Ligandensorten führt auf Chiralitätsfunktionen mit Komponenten zu Diagrammen, deren erste Spalten nicht länger als m sind. Es handelt sich in beiden Fällen um sog. verkürzte Ansätze, und die verkürzten Chiralitätsfunktionen haben für die entsprechenden Isomerengemische keine chiralen Nullstellen.

Zur Konstruktion möglichst einfacher qualitativ vollständiger Chiralitätsfunktionen werden in [7] zwei Approximationsprinzipien angegeben: nach dem ersten Verfahren (Polynomansatz) wird jede Komponente einer Chiralitätsfunktion durch das Polynom niedrigsten Grades in ligandenspezifischen Parametern beschrieben; nach dem zweiten Verfahren wird jede Komponente als Linearkombination von Funktionen einer Mindestanzahl von Liganden dargestellt. Die Polynome nach dem ersten Verfahren sind spezielle Funktionen nach dem zweiten Verfahren.

Um den numerischen Anteil einer Komponente an der Chiralitätsfunktion einer Molekülklasse beurteilen zu können, ist es zweckmäßig, Isomerengemische (Ensembles) anzugeben, die allein durch

diese Komponente beschrieben werden. Dies geschieht über die Konstruktion der Projektionsoperatoren $\mathcal{P}_{ii}^{(r)}$, mit der Verabredung, daß negative Koeffizienten die Konzentration der entsprechenden Antipoden angeben. Die Projektionsoperatoren haben - weil die Darstellungen der S_n reell orthogonal gewählt werden können - folgende Gestalt

$$\mathcal{P}_{ii}^{(r)} = \frac{n_r}{n!} \sum_{s \in S_n} \mathcal{D}_{ii}^{(r)}(s) s$$

($n_r = \dim \Gamma^{(r)}$, $\mathcal{D}^{(r)}(s)$: Darstellungsmatrix von s in der Darstellung $\Gamma^{(r)}$)

Sei γ_x die Chiralitätsdarstellung der Gerüstsymmetriegruppe $\mathcal{G}$, $\mathcal{N}$ die Gruppe der reinen Drehungen, $\mathcal{C}$ eine Spiegelung aus $\mathcal{G}$, $(\gamma_x)^{S_n}$ die regulär induzierte Darstellung und $\xi^{(r)}(s)$ der Charakter von s in der Darstellung $\Gamma^{(r)}$. Es gilt

$$(\gamma_x)^{S_n} = \sum_r z_r \Gamma^{(r)}$$

$$\chi = \sum_r \sum_i^{z_r} \chi_i^{(r)}$$

$$\mathcal{P}_{ii}^{(r)} \chi_j^{(r')} = \chi_j^{(r')} \delta_{rr'} \delta_{ij}$$

Für die Situation $z_r = 1$ erhalten wir

$$\mathcal{P}^{(r)} \chi_j^{(r')} = \sum_i^{1 \sim n_r} \mathcal{P}_{ii}^{(r)} \chi_j^{(r')} = \frac{n_r}{n!} \sum_{s \in S_n} \xi^{(r)}(s) s \chi_j^{(r')} = \chi_j^{(r')} \delta_{rr'}$$

Daraus läßt sich ein einfacherer Ensembleoperator $\mathcal{O}^{(r)}$ konstruieren, mit der Eigenschaft

$$\mathcal{O}^{(r)} \chi_j^{(r')} = \chi_j^{(r')} \delta_{rr'}$$

Sei V ein Vertretersystem der Zerlegung der S_n nach Rechtsnebenklassen von $\mathcal{G}$, so ist $\mathcal{O}^{(r)}$ bis auf Äquivalenz bezüglich der Wahl des Vertretersystems gegeben als

$$\mathcal{Q}^{(r)} = \frac{h_r}{n!} \sum_{s_j \in V} \sum_{s \in \Pi s_j} \{ \xi^{(r)}(s) - \xi^{(r)}(Gs) \} s_j$$

Mit den Zuordnungen

$$\begin{aligned} \sum_{n \in \Pi} \xi^{(r)}(ns_j) ns_j &\longrightarrow \sum_{n \in \Pi} \xi^{(r)}(ns_j) s_j \\ \sum_{n \in \Pi} \xi^{(r)}(Gns_j) Gns_j &\longrightarrow - \sum_{n \in \Pi} \xi^{(r)}(Gns_j) s_j \end{aligned}$$

wird zwischen geordneten Molekülen, die unter Drehungen aus s_j hervorgehen, nicht unterschieden, und dem Übergang zum Antipoden (unter Spiegelungen) wird durch Vorzeichenwechsel Rechnung getragen. $\mathcal{Q}^{(r)}$ ist keine identische Umformung von $\mathcal{P}^{(r)}$. Für die Situation $z_r = 1$ lassen sich mit Hilfe der einfacheren $\mathcal{Q}^{(r)}$ aus beliebigen Funktionen diejenigen Anteile erhalten, die $\Gamma^{(r)}$ genau einmal induzieren.

Es gibt bis auf Umnummerierung zwei Möglichkeiten die Gruppe $\mathcal{C}_{2v}$ als Permutationsgruppe auf der Ziffernmenge $\{1, 2, 3, 4\}$ treu darzustellen. Im ersten Fall (Fig. 1) ist C_{2v}^b einfach transitiv und isomorph zur Klein'schen Vierergruppe, einem Normalteiler in der S_4 . Im zweiten Fall (Fig. 2) läßt sich C_{2v}^a als direktes Produkt $S_2 \times S_2$ darstellen und ist intransitiv.



Fig. 1

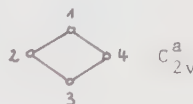
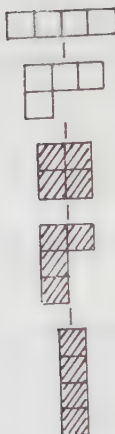


Fig. 2

Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß Molekülgerüste mit der Symmetrie C_{2v}^a zur Kategorie a [10] gehören und das Polynom niedrigsten Grades somit die Gestalt eines Chiralitätsproduktes hat. Molekülgerüste mit der Symmetrie C_{2v}^b gehören dagegen zur Kategorie b, und sie können nicht willkürfrei nach "Rechts" bzw. "Links" klassifiziert werden.

Auf den folgenden Seiten werden beide Gruppen gegenübergestellt.

Kategorie a



$$\mathcal{P}_\chi^A = \frac{1}{4} \{ (1) + (13)(24) - (13) - (24) \}$$

$$\chi^{(a)}(1L) =$$

$$\begin{aligned} & [\chi^{(3)}(\ell_4) - \chi^{(3)}(\ell_3)] \cdot [\chi^{(3)}(\ell_2) - \chi^{(3)}(\ell_4)] \\ & + [\chi^{(4)}(\ell_4) - \chi^{(4)}(\ell_3)] \cdot [\chi^{(4)}(\ell_2) - \chi^{(4)}(\ell_4)] \\ & \cdot [\chi^{(4)}(\ell_4) - \chi^{(4)}(\ell_2) + \chi^{(4)}(\ell_3) - \chi^{(4)}(\ell_4)] \\ & + [\chi^{(5)}(\ell_4) - \chi^{(5)}(\ell_2)] \cdot [\chi^{(5)}(\ell_4) - \chi^{(5)}(\ell_3)] \\ & \cdot [\chi^{(5)}(\ell_4) - \chi^{(5)}(\ell_4)] \cdot [\chi^{(5)}(\ell_2) - \chi^{(5)}(\ell_3)] \\ & \cdot [\chi^{(5)}(\ell_2) - \chi^{(5)}(\ell_4)] \cdot [\chi^{(5)}(\ell_3) - \chi^{(5)}(\ell_4)] \end{aligned}$$

$$\hat{\chi}^{(a)}(1L) =$$

$$\begin{aligned} & \tilde{\omega}^{(3)}(\ell_1, \ell_2) - \tilde{\omega}^{(3)}(\ell_2, \ell_3) + \tilde{\omega}^{(3)}(\ell_3, \ell_4) - \tilde{\omega}^{(3)}(\ell_4, \ell_1) \\ & + \tilde{\omega}^{(4)}(\ell_1, \ell_2) + \tilde{\omega}^{(4)}(\ell_2, \ell_3) + \tilde{\omega}^{(4)}(\ell_3, \ell_4) + \tilde{\omega}^{(4)}(\ell_4, \ell_1) \\ & + \tilde{\omega}^{(5)}(\ell_1, \ell_2, \ell_3) - \tilde{\omega}^{(5)}(\ell_2, \ell_3, \ell_4) + \tilde{\omega}^{(5)}(\ell_3, \ell_4, \ell_1) - \tilde{\omega}^{(5)}(\ell_4, \ell_1, \ell_2) \end{aligned}$$

$$\tilde{\omega}^{(3)}(\ell_i, \ell_j) = \tilde{\omega}^{(3)}(\ell_j, \ell_i) ; \quad \tilde{\omega}^{(4)}(\ell_i, \ell_j) = -\tilde{\omega}^{(4)}(\ell_j, \ell_i)$$

$$\tilde{\omega}^{(5)}(\ell_i, \ell_j, \ell_k) = \tilde{\omega}^{(5)}(\ell_k, \ell_i, \ell_j) = \tilde{\omega}^{(5)}(\ell_j, \ell_k, \ell_i) = -\tilde{\omega}^{(5)}(\ell_j, \ell_i, \ell_k) = -\tilde{\omega}^{(5)}(\ell_i, \ell_k, \ell_j)$$

Kategorie b



$$\mathcal{P}_x^b = \frac{1}{4} \{ (1) + (13)(24) - (12)(34) - (14)(23) \}$$

$$\chi^{(b)}(1L) = \lambda^{(2)}(\ell_1) - \lambda^{(2)}(\ell_2) + \lambda^{(2)}(\ell_3) - \lambda^{(2)}(\ell_4)$$

$$+ [\lambda^{(4)}(\ell_1) - \lambda^{(4)}(\ell_3)] \cdot [\lambda^{(4)}(\ell_2) - \lambda^{(4)}(\ell_4)] \\ \cdot [\lambda^{(4)}(\ell_1) - \lambda^{(4)}(\ell_2) + \lambda^{(4)}(\ell_3) - \lambda^{(4)}(\ell_4)]$$

$$\tilde{\chi}^{(b)}(1L) = \tilde{\omega}^{(2)}(\ell_1) - \tilde{\omega}^{(2)}(\ell_2) + \tilde{\omega}^{(2)}(\ell_3) - \tilde{\omega}^{(2)}(\ell_4)$$

$$+ \tilde{\omega}^{(4)}(\ell_1, \ell_2) + \tilde{\omega}^{(4)}(\ell_2, \ell_3) + \tilde{\omega}^{(4)}(\ell_3, \ell_4) + \tilde{\omega}^{(4)}(\ell_4, \ell_1)$$

$$\tilde{\omega}^{(4)}(\ell_i, \ell_j) = -\tilde{\omega}^{(4)}(\ell_j, \ell_i)$$

Kategorie a

$$\sigma_a^{(3)} = \frac{1}{6} \{ 2(1) + 2(12)(34) + (12) + (23) + (34) + (14) \}$$

$$\begin{aligned} \sigma_a^{(4)} &= \frac{1}{2} \{ (1) - (12)(34) \} \\ &\hat{=} \frac{1}{2} \{ (1) + (1234) \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sigma_a^{(5)} &= \frac{1}{6} \{ (1) + (12)(34) - (12) - (23) - (34) - (14) \} \\ &\hat{=} \frac{1}{6} \{ (1) + (12)(34) + (123) + (234) + (134) + (124) \} \end{aligned}$$

$$\sigma_a^{(3)} : \quad \frac{1}{6} \left\{ \begin{array}{c} \begin{array}{c} \ell_1 \\ \circ \\ \ell_2 \quad \circ \quad \ell_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \ell_3 \end{array} + \begin{array}{c} \ell_1 \\ \circ \\ \ell_2 \quad \circ \quad \ell_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \ell_3 \end{array} + \begin{array}{c} \ell_2 \\ \circ \\ \ell_1 \quad \circ \quad \ell_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \ell_4 \end{array} + \begin{array}{c} \ell_2 \\ \circ \\ \ell_1 \quad \circ \quad \ell_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \ell_4 \end{array} \\ \\ + \begin{array}{c} \ell_2 \\ \circ \\ \ell_1 \quad \circ \quad \ell_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \ell_3 \end{array} + \begin{array}{c} \ell_1 \\ \circ \\ \ell_3 \quad \circ \quad \ell_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \ell_2 \end{array} + \begin{array}{c} \ell_1 \\ \circ \\ \ell_2 \quad \circ \quad \ell_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \ell_4 \end{array} + \begin{array}{c} \ell_4 \\ \circ \\ \ell_2 \quad \circ \quad \ell_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \ell_1 \end{array} \end{array} \right\}$$

$$\sigma_a^{(4)} : \quad \frac{1}{2} \left\{ \begin{array}{c} \begin{array}{c} \ell_1 \\ \circ \\ \ell_2 \quad \circ \quad \ell_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \ell_3 \end{array} + \begin{array}{c} \ell_2 \\ \circ \\ \ell_3 \quad \circ \quad \ell_1 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \ell_4 \end{array} \end{array} \right\}$$

$$\sigma_a^{(5)} : \quad \frac{1}{6} \left\{ \begin{array}{c} \begin{array}{c} \ell_1 \\ \circ \\ \ell_2 \quad \circ \quad \ell_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \ell_3 \end{array} + \begin{array}{c} \ell_2 \\ \circ \\ \ell_1 \quad \circ \quad \ell_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \ell_4 \end{array} + \begin{array}{c} \ell_2 \\ \circ \\ \ell_3 \quad \circ \quad \ell_1 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \ell_4 \end{array} \\ \\ + \begin{array}{c} \ell_1 \\ \circ \\ \ell_3 \quad \circ \quad \ell_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \ell_4 \end{array} + \begin{array}{c} \ell_3 \\ \circ \\ \ell_2 \quad \circ \quad \ell_1 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \ell_4 \end{array} + \begin{array}{c} \ell_2 \\ \circ \\ \ell_4 \quad \circ \quad \ell_1 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \ell_3 \end{array} \end{array} \right\}$$

Kategorie b

$$\sigma_b^{(2)} = \frac{1}{2} \{ (1) + (13) \}$$

$$\begin{aligned} \sigma_b^{(4)} &= \frac{1}{2} \{ (1) - (13) \} \\ &\triangleq \frac{1}{2} \{ (1) + (1234) \} \end{aligned}$$

$$\sigma_b^{(2)} : \quad \frac{1}{2} \left\{ \begin{array}{c} \ell_1 \quad \ell_4 \\ \circ \quad \circ \\ \hline \circ \quad \circ \\ \ell_2 \quad \ell_3 \end{array} + \begin{array}{c} \ell_3 \quad \ell_4 \\ \circ \quad \circ \\ \hline \circ \quad \circ \\ \ell_2 \quad \ell_1 \end{array} \right\}$$

$$\sigma_b^{(4)} : \quad \frac{1}{2} \left\{ \begin{array}{c} \ell_1 \quad \ell_4 \\ \circ \quad \circ \\ \hline \circ \quad \circ \\ \ell_2 \quad \ell_3 \end{array} + \begin{array}{c} \ell_2 \quad \ell_1 \\ \circ \quad \circ \\ \hline \circ \quad \circ \\ \ell_3 \quad \ell_4 \end{array} \right\}$$

In der Gegenüberstellung finden wir die Partitionsverbände mit den schraffierten aktiven Partitionsdiagrammen, die Projektoren zur Chiralitätsdarstellung, die Chiralitätsfunktionen nach dem ersten und zweiten Verfahren, die Ensembleoperatoren und die zugeordneten Isomerengemische. Die Permutationen, Parameter und Funktionen sind auf die Gerüstbezeichnung bezogen.

Die Komponente $\chi_b^{(1)}$ ist strukturgleich mit der Chiralitätsfunktion von D_{2d}' - Derivaten zum Projektionsoperator

$$P_x^{b(1)} = \frac{1}{8} \left\{ (1) + (13)(24) + (14)(23) + (12)(34) - (13) - (24) - (1234) - (1432) \right\}$$

Bei diesen Derivaten besetzen die Liganden die Ecken eines Quadrates und die Symmetrie wird durch das Gerüst bestimmt.

Die Komponenten $\chi_b^{(4)}$ und $\chi_a^{(4)}$ entsprechen der Chiralitätsfunktion von C_{4v} - Derivaten mit dem Projektionsoperator

$$P_x^{c(4v)} = \frac{1}{8} \left\{ (1) + (1234) + (13)(24) + (1432) - (13) - (24) - (12)(34) - (14)(23) \right\}$$

Die Komponenten $\chi_a^{(3)}$ und $\chi_a^{(5)}$ treten bei den Allenderivaten auf und wurden als D_{2d}' - und T_d - Komponenten charakterisiert [23]. $\chi^{b(1L)}$ besteht aus je einer D_{2d}' - und C_{4v} - Komponente und $\chi^{a(1L)}$ aus einer C_{4v} - Komponente und einem D_{2d}' - Anteil. Das Ensemble $\frac{1}{2} \left\{ (1) + (12)(34) \right\}$ repräsentiert diesen Anteil



Im folgenden werden für beide Gerüste Testfunktionen X angegeben, die nur die Einflüsse der einzelnen Liganden und von aller Ligandenpaaren berücksichtigen sollen. Für die Kategorie b müssen, wegen der im allgemeinen unterschiedlichen Abstände zwischen den Gerüstplätzen (1,2), (1,3) und (1,4), drei verschiedene Paarfunktionen vorausgesetzt werden. φ_1 und φ_2 verhalten sich antisymmetrisch und ψ symmetrisch unter Vertauschung der Liganden. Die Funktion φ sei unspezifiziert.

$$x^b = \varphi(1) - \varphi(2) + \varphi(3) - \varphi(4) + \psi(1,3) - \psi(2,4) \\ + \gamma_1(1,2) + \gamma_2(3,4) + \gamma_2(2,3) + \gamma_2(4,1)$$

$$\mathcal{O}_b^{(1)} x^b = \varphi(1) - \varphi(2) + \varphi(3) - \varphi(4) + \psi(1,3) - \psi(2,4) \\ + \frac{1}{2} \{ [\gamma_1(1,2) + \gamma_2(2,1)] - [\gamma_1(2,3) + \gamma_2(3,2)] \\ + [\gamma_1(3,4) + \gamma_2(4,3)] - [\gamma_1(4,1) + \gamma_2(1,4)] \}$$

$$\mathcal{O}_b^{(2)} x^b = \frac{1}{2} \{ [\gamma_1(1,2) - \gamma_2(2,1)] + [\gamma_1(2,3) - \gamma_2(3,2)] \\ + [\gamma_1(3,4) - \gamma_2(4,3)] + [\gamma_1(4,1) - \gamma_2(1,4)] \}$$

$$x^a = \varphi(1,2) + \varphi(3,4) - \varphi(1,4) - \varphi(3,2)$$

$$\mathcal{O}_a^{(1)} x^a = \frac{1}{2} \{ [\varphi(1,2) + \varphi(2,1)] - [\varphi(2,3) + \varphi(3,2)] \\ + [\varphi(3,4) + \varphi(4,3)] - [\varphi(4,1) + \varphi(1,4)] \}$$

$$\mathcal{O}_a^{(2)} x^a = \frac{1}{2} \{ [\varphi(1,2) - \varphi(2,1)] + [\varphi(2,3) - \varphi(3,2)] \\ + [\varphi(3,4) - \varphi(4,3)] + [\varphi(4,1) - \varphi(1,4)] \}$$

$$\mathcal{O}_a^{(3)} x^a = 0$$

x^a ist wegen $\mathcal{O}_a^{(3)} x^a = 0$ nicht qualitativ vollständig und reproduziert den verkürzten Ansatz für Isomere mit minimal zwei gleichartigen Liganden.

x^b enthält in $\mathcal{O}_b^{(1)} x^b$ Anteile, die aufgrund des Approximationsstandpunktes nach dem zweiten Verfahren vernachlässigt werden. Die verschiedenen Funktionen in $\mathcal{O}_b^{(1)} x^b$ lassen sich nicht trennen, jedoch kann man sich anhand der experimentellen Werte für die umseitig angegebenen Gemische nichtisomerer Derivate einen Überblick über die Größenordnung ihrer Beiträge verschaffen:

Die Gemische

$$\left\{ \begin{array}{c} \ell_1 \quad H \\ \mu \quad \mu \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c} \ell_1 \quad H \\ \mu \quad H \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c} H \quad \ell_1 \\ \ell_1 \quad H \end{array} \right\}$$

und

$$\left\{ \begin{array}{c} \ell_1 \quad H \\ \mu \quad \mu \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c} H \quad \ell_1 \\ \ell_1 \quad \ell_1 \end{array} \right\}$$

liefern das gleiche Resultat:

$$\begin{aligned} 2X^b(1_1, H, H, H) + X^b(H, 1_1, H, 1_1) &= X^b(1_1, H, H, H) + X^b(H, 1_1, 1_1, 1_1) \\ &= 2 \gamma(1_1, H) - \gamma(H, H) - \gamma(1_1, 1_1) \end{aligned}$$

Dem Gemisch

$$\frac{1}{4} \left\{ \begin{array}{c} \ell_1 \quad H \\ \mu \quad \ell_1 \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c} \ell_2 \quad \ell_1 \\ \ell_1 \quad \ell_2 \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c} H \quad \ell_2 \\ \ell_2 \quad \mu \end{array} \right\}$$

entnehmen wir:

$$\begin{aligned} &\frac{1}{4} \left\{ X^b(1_1, H, 1_1, H) + X^b(1_2, 1_1, 1_2, 1_1) + X^b(H, 1_2, H, 1_2) \right\} \\ &= \frac{1}{2} \left\{ [\gamma_1(1_1, H) + \gamma_2(H, 1_1)] + [\gamma_1(H, 1_2) + \gamma_2(1_2, H)] + [\gamma_1(1_2, 1_1) + \gamma_2(1_1, 1_2)] \right\} \end{aligned}$$

II Die quantenmechanische Behandlung

1. Das Modell

Um den Zirkulardichroismus einer Klasse von Molekülen auf Eigenschaften der Liganden, des Chromophors und der zugrunde liegenden Geometrie zurückführen zu können, muß ein diesem Vorhaben angepaßter Energieoperator aufgestellt werden. Für ein einzelnes Molekül werden die Menge seiner Elektronen $\mathcal{E}$ und die Menge seiner Kerne $\mathcal{K}$ in je $N+1$ disjunkte Teilmengen $\mathcal{E}_i$ und $\mathcal{K}_i$ zerlegt. Dabei bezeichnet $\mathcal{E}_i \cup \mathcal{K}_i$ das Teilsystem des Liganden l_i und $\mathcal{E}_c \cup \mathcal{K}_c$, $c=N+1$, das des Chromophors. Die Atomkerne aus $\mathcal{K}_i$ mit den Kernladungszahlen $Z_{i,k}$ haben die Gesamtladung $eZ_i = e \sum_k Z_{i,k}$ und n_i gibt die Anzahl der Elektronen in $\mathcal{E}_i$ an. Die Einteilung des Moleküls in Liganden und Chromophor wird so gewählt, daß mit $n_i = Z_i + 1$ und $n_c = Z_c - N$ die Liganden einfach negativ und der Chromophor N -fach positiv geladen sind. Den einfach gebundenen Liganden wird formal das Bindungselektronenpaar zugeordnet. Die hier getroffene Definition des Chromophors weicht von der in der Chemie üblichen insofern ab, als das gesamte Molekülgerüst mit Chromophor bezeichnet wird. Wir wollen es Chromophorgerüst nennen.

Sämtliche Atomkerne werden als klassische Punktladungen behandelt und der Energieoperator in der Born-Oppenheimer-Näherung lautet

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_c + \sum_i^{1 \dots N} \mathcal{H}_i + \sum_i^{1 \dots N} \mathcal{H}_{ic} + \sum_{i,j}^{1 \dots N} \mathcal{H}_{ij}$$

$\mathcal{H}_c$ bzw. $\mathcal{H}_i$ bezeichnen die vollständigen Hamiltonoperatoren des Chromophorgerüsts bzw. des Liganden l_i , und $\mathcal{H}_{ic}$ bzw. $\mathcal{H}_{ij}$ sind die Operatoren der Coulombwechselwirkungsenergie zwischen dem Liganden l_i und dem Chromophorgerüst bzw. dem Liganden l_j . Austauscheffekte werden im weiteren nicht diskutiert.

Mit der oben gewählten Zuordnung der Teilchen sind die $N+1$ Systeme geladen und somit für eine störungstheoretische Behandlung (niedriger Ordnung) wenig geeignet. Aus diesem Grund definieren wir zusätzliche Ladungsverteilungen, in deren Potentialen sich

die Teilsysteme befinden, sodaß schon im ungestörten Fall Bindungsphänomene simuliert werden und die Störungsrechnung mit ungeladenen Systemen durchgeführt werden kann.

Das Chromophorgerüst befinde sich im Potential $\Phi^*(\mathbf{r}) = \sum_i^{N-M} \Phi_i^*(\mathbf{r})$ einer N-fach negativen an den Ligandenorten lokalisierten Ladungsverteilung $\mathcal{G}^-(\mathbf{r}) = \sum_i^{N-M} \mathcal{G}_i^-(\mathbf{r})$, und der Ligand l_1 befinde sich entsprechend im Potential $\Phi_i^+(\mathbf{r})$ einer einfach positiven Ladungsverteilung $\mathcal{G}_i^+(\mathbf{r})$. $\Phi^-(\mathbf{r})$ und $\Phi^+(\mathbf{r}) = \sum_i^{N-M} \Phi_i^+(\mathbf{r})$ seien invariant unter Operationen aus der Symmetriegruppe $\mathcal{G}$ des Chromophorgerüsts. Eine identische Umformung von $\mathcal{H}$, wobei $V_i^\pm$ der Operator der potentiellen Energie der Teilchen im Potential $\Phi_i^\pm(\mathbf{r})$ ist und die Zuordnung der Teilchen unverändert bleibt, liefert

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \{ \mathcal{H}_c + v^- \} + \sum_i^{N-M} \{ \mathcal{H}_i + (v^+ + v^- - v_i^-) \} \\ & + \sum_i^{N-M} \{ \mathcal{H}_{ic} - v^+ - v_i^- \} \\ & + \sum_{i,j} \{ \mathcal{H}_{ij} - v_i^- - v_j^- \} \end{aligned}$$

Der Energieoperator des ungestörten Problems lautet dann

$$\mathcal{H}_0 = \{ \mathcal{H}_c + v^- \} + \sum_i^{N-M} \{ \mathcal{H}_i + \bar{v}_i^+ \} \quad , \quad \text{mit } \bar{v}_i^+ = v^+ + v^- - v_i^-$$

In dieser Zerlegung treten Zusatzbeiträge auf und zwar die die potentielle Energie der Teilchen des Chromophorgerüsts im Potential einer N-fach negativen Ladungsverteilung und die potentielle Energie der Teilchen der Liganden l_1 im Potential einfach positiver Ladungsverteilungen, die sich aus $\mathcal{G}^+(\mathbf{r})$ und $\sum_{i=1}^N \mathcal{G}_i^-(\mathbf{r})$ zusammensetzen. Diese Teilsysteme werden "formal gebundenes Chromophorgerüst" bzw. "formal gebundene Liganden" genannt. Sie sind mit $n_c = Z_c - N$ und $n_1 = Z_1 + 1$ ungeladen.

Eine weitere Zerlegung von $\mathcal{H}$ ist in den folgenden Gleichungen angegeben:

$$\mathcal{H}_{ic} = \overline{\mathcal{H}}_{ic} + \overline{\overline{\mathcal{H}}}_{ic}$$

$$\mathcal{H}_{ij} = \overline{\mathcal{H}}_{ij} + \overline{\overline{\mathcal{H}}}_{ij}$$

$$\overline{\mathcal{H}}_{ic} = \frac{n_i - 1}{n_i} \mathcal{H}_{\xi_i \xi_c} + \frac{(n_i - 1)(z_c - N)}{n_i z_c} \mathcal{H}_{\xi_i \bar{\xi}_c} + \mathcal{H}_{\bar{\xi}_i \xi_c} + \frac{z_c - N}{z_c} \mathcal{H}_{\bar{\xi}_i \bar{\xi}_c}$$

$$\overline{\mathcal{H}}_{ij} = \frac{(n_i - 1)(n_j - 1)}{n_i n_j} \mathcal{H}_{\xi_i \xi_j} + \frac{n_i - 1}{n_i} \mathcal{H}_{\xi_i \bar{\xi}_j} + \frac{n_j - 1}{n_j} \mathcal{H}_{\bar{\xi}_i \xi_j} + \mathcal{H}_{\bar{\xi}_i \bar{\xi}_j}$$

$$\overline{\overline{\mathcal{H}}}_{ic} = \frac{1}{n_i} \mathcal{H}_{\xi_i \xi_c} + \frac{z_c + N(n_i - 1)}{z_c n_i} \mathcal{H}_{\xi_i \bar{\xi}_c} + \frac{N}{z_c} \mathcal{H}_{\bar{\xi}_i \bar{\xi}_c}$$

$$\overline{\overline{\mathcal{H}}}_{ij} = \frac{(n_i - 1) + (n_j - 1) + 1}{n_i n_j} \mathcal{H}_{\xi_i \xi_j} + \frac{1}{n_i} \mathcal{H}_{\xi_i \bar{\xi}_j} + \frac{1}{n_j} \mathcal{H}_{\bar{\xi}_i \xi_j}$$

Die Indizes von $\mathcal{H}$ geben die wechselwirkenden Teilchensysteme an.

$\overline{\mathcal{H}}_{ic}$ wird aus $\mathcal{H}_{ic}$ erhalten, indem die Ladungen der Atomkerne des Chromophorgerüsts um den Faktor $\tau = (Z_c - N)/Z_c$ und die Ladung der Elektronen aus ξ_i um den Faktor $\kappa_i = (n_i - 1)/n_i$ reduziert werden. Entsprechend geht $\overline{\mathcal{H}}_{ij}$ aus $\mathcal{H}_{ij}$ hervor, indem die Ladung der Elektronen aus ξ_i bzw. ξ_j um den Faktor κ_i bzw.

$\kappa_j = (n_j - 1)/n_j$ reduziert werden. Nach Umformung erhalten wir

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \{ \mathcal{H}_c + v^- \} + \sum_i^{1 \dots N} \{ \mathcal{H}_i + \bar{v}_i^+ \} \\ & + \sum_i^{1 \dots N} \overline{\mathcal{H}}_{ic} + \sum_{i,j}^{1 \dots N} \overline{\mathcal{H}}_{ij} \\ & + \sum_i^{1 \dots N} \{ \overline{\overline{\mathcal{H}}}_{ic} - (v_i^+ + \bar{v}_i^-) \} + \sum_{i,j}^{1 \dots N} \{ \overline{\overline{\mathcal{H}}}_{ij} - (v_i^- + \bar{v}_j^-) \} \end{aligned}$$

und wie bei der Behandlung der optischen Aktivität der T_d -Derivate [1] können wir von der Annahme ausgehen, daß bei geeigneter Wahl der Abschirmpotentiale $\phi^*(\vec{r})$ und $\phi_i^*(\vec{r})$ unab-

hängig von den speziellen Eigenschaften der Liganden, die Erwartungswerte des Operators in der letzten Zeile vernachlässigbar klein werden.

Der Modelloperator $\bar{\mathcal{H}}$ wird aus $\mathcal{H}$ erhalten, indem wir die letzte Zeile streichen:

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{H}} = & \{ \mathcal{H}_c + v^- \} + \sum_i^{1..N} \{ \mathcal{H}_i + \bar{v}_i^+ \} \\ & + \sum_i^{1..N} \bar{\mathcal{H}}_{ic} + \sum_{i < j}^{1..N} \bar{\mathcal{H}}_{ij} \end{aligned}$$

$\bar{\mathcal{H}}_{ic}$ bzw. $\bar{\mathcal{H}}_{ij}$ bezeichnen die Coulombwechselwirkungsenergien zwischen den, durch Ladungsreduktion veränderten, formal gebundenen Teilsystemen. D.h. die Wechselwirkung der formal gebundenen Teilsysteme wird durch die Wechselwirkung von Teilsystemen mit reduzierten Elementarladungen näherungsweise beschrieben.

Die Abschirmpotentiale $\bar{\Phi}_i^+(\mathcal{F}) = \Phi^+(\mathcal{F}) + \Phi^-(\mathcal{F}) - \Phi_i^-(\mathcal{F})$ haben die Symmetrie der Lagegruppe des Liganden l_i . Bei Molekülklassen mit mehreren Transitivitätsbereichen sind die Lagegruppen im allgemeinen verschieden. Um Isomere solcher Molekülklassen durch Permutationen (genauer Nebenklassen oder Doppelnebenklassen) charakterisieren zu können, müssen die Abschirmpotentiale $\bar{\Phi}_i^+(\mathcal{F})$ so modifiziert werden, daß sie die Symmetrie der Vereinigung der verschiedenen Lagegruppen haben. Ist die Lagegruppe von erster Art, so ist der formal gebundene Ligand trotz achiralem Kerngerüst wegen $\bar{\Phi}_i^+(\mathcal{F})$ chiral. In diesem Fall handelt es sich um induzierte Chiralität. Basisderivate[25], Gerüste, die nur mit einer Ligandensorte besetzt sind, sind achiral, denn an spiegelungsäquivalenten Gerüstplätzen sitzen Antipoden.

Wenn wegen der Verschiedenheit der Lagegruppen oder zur Vereinfachung die Symmetrie der $\bar{\Phi}_i^+(\mathcal{F})$ verändert wird, schreiben wir $\tilde{\Phi}_i^+(\mathcal{F})$ anstatt $\bar{\Phi}_i^+(\mathcal{F})$ und der Modelloperator $\bar{\mathcal{H}}$ geht dann über in $\tilde{\mathcal{H}}$.

2. Die Operatoren $\vec{m}$, $\vec{\mu}$ und Θ im Modell $\tilde{\mathcal{H}}$ ($\tilde{\mathcal{H}}$)

Die Operatoren des elektrischen Dipolmoments $\vec{m}$, magnetischen Dipolmoments $\vec{\mu}$ und elektrischen Quadrupolmoments Θ für das durch $\tilde{\mathcal{H}}$ bzw. $\tilde{\mathcal{H}}$ definierte Molekülmodell werden als Linearkombinationen von Operatoren der Teilsysteme dargestellt.

$$\vec{m} = \sum_i^{1...N_A} \vec{m}_i, \quad \vec{\mu} = \sum_i^{1...N_A} \vec{\mu}_i, \quad \Theta = \sum_i^{1...N_A} \Theta_i$$

Sie sind auf einen gemeinsamen Aufpunkt bezogen und ihre Definitionen sind

$$\vec{m}_i = e \left\{ \sum_{k \in \mathcal{R}_i} z_{i,k} \vec{r}_{i,k} - \sum_{k \in \mathcal{E}_i} \vec{r}_{i,k} - \frac{1}{4\pi e} \int \vec{r} \operatorname{divgrad} \phi^i(\vec{r}) d^3\vec{r} \right\}$$

$$\vec{\mu}_i = -\frac{e}{2Mc} \sum_{k \in \mathcal{E}_i} \left\{ \vec{r}_{i,k} \times \vec{p}_{i,k} + 2 \vec{s}_{i,k} \right\}$$

$$\Theta_i = \frac{e}{2} \left\{ \sum_{k \in \mathcal{R}_i} z_{i,k} (3 \vec{r}_{i,k} \otimes \vec{r}_{i,k} - \vec{r}_{i,k} \cdot \vec{r}_{i,k} 1) - \sum_{k \in \mathcal{E}_i} (3 \vec{r}_{i,k} \otimes \vec{r}_{i,k} - \vec{r}_{i,k} \cdot \vec{r}_{i,k} 1) - \frac{1}{4\pi e} \int (3 \vec{r} \otimes \vec{r} - \vec{r} \cdot \vec{r} 1) \operatorname{divgrad} \phi^i(\vec{r}) d^3\vec{r} \right\}$$

$\vec{r}_{i,k}$, $\vec{r}_{i,k}$ und $\vec{r}$ sind Ortsvektoren vom gemeinsamen Aufpunkt zum

Ort des Atomkerns k aus $\mathcal{R}_i$: $\vec{r}_{i,k}$

Ort des Elektrons k aus $\mathcal{E}_i$: $\vec{r}_{i,k}$

Integrationspunkt $\vec{r}$: $\vec{r}$

Die restlichen Symbole sind

die Lichtgeschwindigkeit : c

die Elektronenmasse : M

der Impuls des Elektrons k aus $\mathcal{E}_i$: $\vec{p}_{i,k}$

der Spin des Elektrons k aus $\mathcal{E}_i$: $\vec{s}_{i,k}$

der Einheitstensor zweiter Stufe : 1

die tensorielle Verknüpfung : $\otimes$

die Abschirmpotentiale $\phi^i(\vec{r})$: $\phi^c(\vec{r}) = \phi^-(\vec{r})$, $\phi^i(\vec{r}) = \bar{\phi}^+(\vec{r})$, $\tilde{\phi}^+(\vec{r})$
i + c

Der Ortsvektor zum Ladungsschwerpunkt der Atomkerne aus $\mathcal{R}_i$ ist

$$\vec{g}_i = \frac{1}{z_i} \sum_{k \in \mathcal{R}_i} z_{i,k} \vec{r}_{i,k}$$

Werden die Operatoren auf individuelle Aufpunkte in den Teilsystemen bezogen, so erhalten wir, wenn $\vec{a}_i$ der Ortsvektor vom gemeinsamen zum individuellen Aufpunkt ist

$$\vec{m}_i = \vec{m}(l_i)$$

$$\vec{\mu}_i = \vec{\mu}(l_i) - \frac{e}{2Mc} \vec{a}_i \times \sum_{k \in \mathcal{E}_i} \vec{p}_{i,k}$$

$$\theta_i = \theta(l_i) + \frac{3}{2} \left\{ \vec{m}(l_i) \otimes \vec{a}_i + \vec{a}_i \otimes \vec{m}(l_i) - \frac{2}{3} \vec{m}(l_i) \cdot \vec{a}_i \mathbf{1} \right\}$$

(1₁) deutet den neuen Bezugspunkt an.

$\vec{m}_i = \vec{m}(l_i)$ gilt nur für elektroneutrale Systeme. Für Matrixelemente erhalten wir in der Born-Oppenheimer-Näherung wegen

$$\frac{1}{2Mc} \langle r | -e \sum_{k \in \mathcal{E}_i} \vec{p}_{i,k} | t \rangle = \frac{Z\hbar c}{2c} \langle r | -e \sum_{k \in \mathcal{E}_i} \vec{r}_{i,k} | t \rangle = \frac{i\hbar v_{rt}}{c} \langle r | \vec{m}(l_i) | t \rangle$$

$$\langle r | \vec{m}_i | t \rangle = \langle r | \vec{m}(l_i) | t \rangle$$

$$\langle r | \vec{\mu}_i | t \rangle = \langle r | \vec{\mu}(l_i) | t \rangle + \frac{i\hbar v_{rt}}{c} \vec{a}_i \times \langle r | \vec{m}(l_i) | t \rangle$$

$$\begin{aligned} \langle r | \theta_i | t \rangle = & \langle r | \theta(l_i) | t \rangle + \frac{3}{2} \left\{ \langle r | \vec{m}(l_i) | t \rangle \otimes \vec{a}_i \right. \\ & \left. + \vec{a}_i \otimes \langle r | \vec{m}(l_i) | t \rangle - \frac{2}{3} \langle r | \vec{m}(l_i) | t \rangle \cdot \vec{a}_i \mathbf{1} \right\} \end{aligned}$$

In der Reihenentwicklung der Wechselwirkungsoperatoren $\overline{\mathcal{H}}_{ic}$ und $\overline{\mathcal{H}}_{ij}$ treten Operatoren der elektrischen Multipolmomente von Systemen mit reduzierten Elementarladungen auf. Wir definieren

$$\begin{aligned} \vec{m}(\vec{c}_i) &= \kappa_i \left\{ \vec{m}(l_i) + \vec{c}_i \right\}, & \vec{c}_i &= e \vec{s}_i + \frac{1}{4\pi} \int \vec{r} \operatorname{div} \operatorname{grad} \vec{\phi}_i^+(\vec{r}) d^3\vec{r} \\ \vec{m}(\vec{c}) &= \vec{m}(c) + \vec{c}, & \vec{c} &= -Ne \vec{s}_c + \frac{1}{4\pi} \int \vec{r} \operatorname{div} \operatorname{grad} \vec{\phi}^+(\vec{r}) d^3\vec{r} \\ \theta(\vec{c}) &= \theta(c) + C, & C &= -\frac{e}{2} \left\{ \frac{N}{2c} \sum_{k \in \mathcal{R}_c} (3\vec{s}_{c,k} \otimes \vec{s}_{c,k} - \vec{s}_{c,k} \cdot \vec{s}_{c,k} \right. \\ & & & \left. - \frac{1}{8\pi e} \int (3\vec{r} \otimes \vec{r} - \vec{r} \cdot \vec{r} \mathbf{1}) \operatorname{div} \operatorname{grad} \vec{\phi}^+(\vec{r}) d^3\vec{r} \right\} \end{aligned}$$

Der Querstrich bringt die Ladungsreduktion zum Ausdruck.

Zwischen Matricelementen gelten die Beziehungen

$$\langle s | \vec{m}(\vec{r}) | t \rangle = \kappa_i \langle s | \vec{m}(l_i) | t \rangle + \kappa_i \vec{c}_i \delta_{st}$$

$$\langle s | \vec{m}(\vec{c}) | t \rangle = \langle s | \vec{m}(c) | t \rangle + \vec{c} \delta_{st}$$

$$\langle s | \vec{m}(\vec{\theta}) | t \rangle = \langle s | \vec{m}(\theta) | t \rangle + \vec{\theta} \delta_{st}$$

Matricelemente des elektrischen Quadrupolmoments von formal gebundenen Liganden mit reduzierten Elementarladungen treten im Ergebnis der Störungsrechnung nicht auf.

3. Störungsrechnung nullter Ordnung

Im Rahmen der Störungsrechnung werden die Operatoren in einem gemeinsamen Koordinatensystem angegeben, und bei der Diskussion des Resultats wählen wir die individuellen Bezugssysteme. Das ungestörte Problem mit dem Hamiltonoperator

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_c + \sum_i^{1 \dots N} \mathcal{H}_i$$

sei mit orthonormierten Eigenfunktionen (nullter Ordnung) exakt gelöst

$$\begin{aligned} |a_1, \dots, a_{N+1}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N+1}} |a_i\rangle \\ \langle t_1, \dots, t_{N+1} | a_1, \dots, a_{N+1} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{N+1}} \delta_{t_i, a_i}, \quad N+1 = C \end{aligned}$$

und wir wollen die Rotationsstärke R_s des Übergangs vom Grundzustand $|0\rangle$ in den nicht entarteten angeregten Zustand $|s\rangle$ berechnen.

$$\begin{aligned} |0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N+1}} |0_i\rangle \\ |s\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} |0_i\rangle |s_c\rangle \end{aligned}$$

Mit

$$\langle 0 | \vec{\sigma}_i | t \rangle = \langle 0_i | \vec{\sigma}_i | t_i \rangle \frac{1}{\sqrt{N}} \delta_{st}, \quad \vec{\sigma}_i = \vec{m}_i, \vec{p}_i$$

erhalten wir

$$\begin{aligned}\{R_s\}^{(0)} &= \text{Im} \langle 0 | \vec{m} | s \rangle \cdot \langle s | \vec{\mu} | 0 \rangle \\ &= \text{Im} \sum_{i,j}^{1-N+1} \langle 0 | \vec{m}_i | s \rangle \cdot \langle s | \vec{\mu}_j | 0 \rangle \\ &= \text{Im} \langle 0_c | \vec{m}_c | s_c \rangle \cdot \langle s_c | \vec{\mu}_c | 0_c \rangle = R_{s_c}\end{aligned}$$

In nullter störungstheoretischer Ordnung ist die Rotationsstärke des Gesamtmoleküls gleich der Rotationsstärke des Chromophorgerüsts R_{s_c} , wenn der Übergang im Transparenzgebiet der Ligande liegt. Für achirale Gerüste ist R_{s_c} gleich Null.

4. Störungsrechnung erster Ordnung

Die erste störungstheoretische Korrektur der Rotationsstärke erhalten wir gemäß

$$\begin{aligned}\{R_s\}^{(1)} &= \text{Im} \sum_{\substack{p,q,\lambda \\ \lambda+q+k+\lambda=1}}^{0 \dots 1} \langle 0 | \vec{m} | s \rangle^{(p)} \cdot \langle s | \vec{\mu} | 0 \rangle^{(q)} \\ &= \text{Im} \left[\{ \langle 0 | \vec{m} | s \rangle \}^{(1)} \cdot \langle s | \vec{\mu} | 0 \rangle \right. \\ &\quad \left. + \langle 0 | \vec{m} | s \rangle \cdot \{ \langle s | \vec{\mu} | 0 \rangle \}^{(1)} \right]\end{aligned}$$

Die hochgestellten Ziffern geben die Ordnung der Korrektur an (vgl. [12]) und Korrekturen nullter Ordnung werden nicht gekennzeichnet.

Es ist ausreichend, die Störungsrechnung für das Matrixelement $\langle 0 | \vec{m} | s \rangle$ durchzuführen, denn $\{ \langle s | \vec{\mu} | 0 \rangle \}^{(1)}$ wird aus $\{ \langle 0 | \vec{m} | s \rangle \}^{(1)}$ erhalten, indem wir $\vec{m}$ durch $\vec{\mu}$ ersetzen und das konjugiert Komplexe bilden.

$$\begin{aligned}\{ \langle 0 | \vec{m} | s \rangle \}^{(1)} &= -\frac{1}{h} \sum_i^{1-N+1} \sum_{p < q}^{1-N+1} \sum_t \left[\frac{\langle 0_1 \dots 0_c | \mathcal{H}_{pq} | t_1 \dots t_c \rangle}{v_{t_c 0_c} + \sum_j^{1-N} v_{t_j 0_j}} \langle t_1 \dots t_c | \vec{m}_c | 0_1 \dots 0_c \rangle \right. \\ &\quad \left. + \frac{\langle t_1 \dots t_c | \mathcal{H}_{pq} | 0_1 \dots 0_c \rangle}{v_{t_c 0_c} + \sum_j^{1-N} v_{t_j 0_j}} \langle 0_1 \dots 0_c | \vec{m}_c | t_1 \dots t_c \rangle \right]\end{aligned}$$

- a.) $q \neq c = N+1 \Rightarrow \delta_{t_c o_c} \delta_{t_c t_c} = 0$, für $i \neq c$, und $i = c$ führt auf einen verschwindenden Nenner.
- b.) $p \neq i$, $q = c \Rightarrow |t_i \dots t_c\rangle = |s\rangle$ (erster Term) und $|t_i \dots t_c\rangle = |o\rangle$.
Damit werden beide Terme entgegengesetzt gleich und kompensieren sich.

Mit den verbleibenden Termen errechnet sich die Rotationsstärke zu ($v = v_{s_c o_c}$)

$$\begin{aligned} \{R_s\}^{(1)} = & -\frac{1}{h} \operatorname{Im} \sum_i^{1 \dots N} \left[\sum_{t_i} \left\{ \frac{\langle o_i o_c | \mathcal{H}_{ic} | t_i s_c \rangle}{v_{t_i o_i} + v} \langle t_i | \vec{m}_i | o_i \rangle \right. \right. \\ & + \frac{\langle t_i o_c | \mathcal{H}_{ic} | o_i s_c \rangle}{v_{t_i o_i} - v} \langle o_i | \vec{m}_i | t_i \rangle \left. \right\} \cdot \langle s_c | \vec{\mu}_c | o_c \rangle \\ & + \langle o_c | \vec{m}_c | s_c \rangle \left\{ \frac{\langle t_i s_c | \mathcal{H}_{ic} | o_i o_c \rangle}{v_{t_i o_i} + v} \langle o_i | \vec{\mu}_i | t_i \rangle \right. \\ & + \frac{\langle o_i s_c | \mathcal{H}_{ic} | t_i o_c \rangle}{v_{t_i o_i} - v} \langle t_i | \vec{\mu}_i | o_i \rangle \left. \right\} \\ & + \left\{ \sum_{t_c \neq o_c} \frac{\langle o_c o_c | \mathcal{H}_{ic} | o_i t_c \rangle}{v_{t_c o_c}} \langle t_c | \vec{m}_c | s_c \rangle \right. \\ & + \sum_{t_c \neq s_c} \frac{\langle o_c t_c | \mathcal{H}_{ic} | o_c s_c \rangle}{v_{t_c s_c}} \langle o_c | \vec{m}_c | t_c \rangle \left. \right\} \cdot \langle s_c | \vec{\mu}_c | o_c \rangle \\ & + \langle o_c | \vec{m}_c | s_c \rangle \left\{ \sum_{t_c \neq o_c} \frac{\langle o_i t_c | \mathcal{H}_{ic} | o_i o_c \rangle}{v_{t_c o_c}} \langle s_c | \vec{\mu}_c | t_c \rangle \right. \\ & + \sum_{t_c \neq s_c} \frac{\langle o_i s_c | \mathcal{H}_{ic} | o_i t_c \rangle}{v_{t_c s_c}} \langle t_c | \vec{\mu}_c | o_c \rangle \left. \right\} \left. \right] \end{aligned}$$

Das Resultat ist eine Linearkombination von Einligandenfunktionen.

Die Einligandenfunktionen verschwinden, wenn die Teilsysteme Ligand/Chromophorgerüst achiral sind, d.h. die Liganden in den Spiegelebenen des Chromophorgerüsts liegen und die Symmetrie der Lagegruppe - in unserem Fall C_s - haben.

Wir wollen uns von der Richtigkeit dieser Aussage auch auf formalem Weg überzeugen.

Die Eigenfunktionen und Operatoren transformieren sich nach den irreduziblen Darstellungen der Gruppe C_8 ; A' : total-symmetrische Darstellung, A'' : antisymmetrische Darstellung.

$$\Gamma(o_i) = \Gamma(o_c) = \Gamma(\mathcal{H}_{ic}) = A', \quad \Gamma(s_c) = A''$$

1. Term: $\Gamma(t_i) = \Gamma(m_i) = \Gamma(\mu_c) = A''$
2. Term: $\Gamma(t_i) = \Gamma(\mu_i) = \Gamma(m_c) = A''$
3. Term: $\Gamma(t_c) = A', \quad \Gamma(m_c) = \Gamma(\mu_c) = A''$
bzw.: $\Gamma(t_c) = \Gamma(m_c) = \Gamma(\mu_c) = A''$
4. Term: $\Gamma(t_c) = A', \quad \Gamma(\mu_c) = \Gamma(m_c) = A''$
bzw.: $\Gamma(t_c) = \Gamma(\mu_c) = \Gamma(m_c) = A''$

Der Charakterentafel können wir entnehmen, daß sich gleichindizierte Komponenten von $\vec{m}$ und $\vec{\mu}$ nach verschiedenen irreduziblen Darstellungen transformieren und somit die inneren Produkte verschwinden.

5. Störungsrechnung zweiter Ordnung

Die zweite störungstheoretische Korrektur der Rotationsstärke lautet

$$\begin{aligned} \{R_s\}^{(1)} &= \text{Im} \sum_{\substack{g, k, \lambda \\ g+k+\lambda=2}}^{0..2} \langle 0 | \vec{m} | s \rangle^{(g)} \cdot \langle s | \vec{\mu} | 0 \rangle^{(k)} \\ &= \text{Im} \left[\{ \langle 0 | \vec{m} | s \rangle \}^{(1)} \cdot \langle s | \vec{\mu} | 0 \rangle \right. \\ &\quad + \langle 0 | \vec{m} | s \rangle \cdot \{ \langle s | \vec{\mu} | 0 \rangle \}^{(2)} \\ &\quad \left. + \{ \langle 0 | \vec{m} | s \rangle \}^{(2)} \cdot \{ \langle s | \vec{\mu} | 0 \rangle \}^{(1)} \right] \end{aligned}$$

Im folgenden wollen wir uns auf die Berechnung der Matrixelemente $\{ \langle 0 | \vec{m} | s \rangle \}^{(2)}$ beschränken und $\{R_s\}^{(2)}$ wegen des Umfangs des Resultat erst nach weiteren Näherungen angeben. Der Anteil $\{ \}^{(1)} \cdot \{ \}^{(1)}$ wird der Störungsrechnung erster Ordnung entnommen.

$$\{ \langle 0 | \vec{m} | s \rangle \}^{(2)} = \frac{1}{h^2} \sum_{p < q}^{1 \dots N+1} \sum_{r < s}^{1 \dots N+1} \sum_i^{1 \dots N+1}$$

$$\begin{aligned} & \left[\sum_t' \sum_k' \left\{ \frac{\langle 0_1 \dots 0_c | \mathcal{H}_{pq} | k_1 \dots k_c \rangle \langle k_1 \dots k_c | \mathcal{H}_{rs} | t_1 \dots t_c \rangle}{(v_{k_c 0_c} + \sum_j^{1 \dots N} v_{t_j 0_j}) \cdot (v_{k_c 0_c} + \sum_n^{1 \dots N} v_{k_n 0_n})} \langle t_1 \dots t_c | \vec{m}_i | 0_1 \dots s_c \rangle \right. \right. \\ & + \frac{\langle t_1 \dots t_c | \mathcal{H}_{pq} | k_1 \dots k_c \rangle \langle k_1 \dots k_c | \mathcal{H}_{rs} | 0_1 \dots s_c \rangle}{(v_{t_c s_c} + \sum_j^{1 \dots N} v_{t_j 0_j}) \cdot (v_{k_c s_c} + \sum_n^{1 \dots N} v_{k_n 0_n})} \langle 0_1 \dots 0_c | \vec{m}_i | t_1 \dots t_c \rangle \Big\} \\ & - \sum_t' \left\{ \frac{\langle 0_1 \dots 0_c | \mathcal{H}_{pq} | 0_1 \dots 0_c \rangle \langle 0_1 \dots 0_c | \mathcal{H}_{rs} | t_1 \dots t_c \rangle}{(v_{t_c 0_c} + \sum_j^{1 \dots N} v_{t_j 0_j})^2} \langle t_1 \dots t_c | \vec{m}_i | 0_1 \dots s_c \rangle \right. \\ & + \frac{\langle 0_1 \dots s_c | \mathcal{H}_{pq} | 0_1 \dots s_c \rangle \langle t_1 \dots t_c | \mathcal{H}_{rs} | 0_1 \dots s_c \rangle}{(v_{t_c s_c} + \sum_j^{1 \dots N} v_{t_j 0_j})^2} \langle 0_1 \dots 0_c | \vec{m}_i | t_1 \dots t_c \rangle \Big\} \\ & + \sum_t' \sum_k' \frac{\langle t_1 \dots t_c | \mathcal{H}_{pq} | 0_1 \dots s_c \rangle \langle 0_1 \dots 0_c | \mathcal{H}_{rs} | k_1 \dots k_c \rangle \langle k_1 \dots k_c | \vec{m}_i | t_1 \dots t_c \rangle}{(v_{t_c s_c} + \sum_j^{1 \dots N} v_{t_j 0_j}) \cdot (v_{k_c 0_c} + \sum_n^{1 \dots N} v_{k_n 0_n})} \Big] \end{aligned}$$

+ Terme, die direkt proportional zu $\langle 0 | \vec{m} | s \rangle$ sind.

Wegen $\{R_s\}^{(0)} = 0$ werden Summanden, die direkt proportional zu $\langle 0 | \vec{m} | s \rangle$ bzw. $\langle s | \vec{p} | 0 \rangle$ sind, nicht berücksichtigt.

Auf der Basis eines Satzes über Störungsrechnung [11, 12] läßt sich die Diskussion der Matrixelemente $\{ \langle 0 | \vec{m} | s \rangle \}^{(N)}$ wesentlich vereinfachen. Er besagt unter den hier getroffenen Voraussetzungen, daß sich die zweite störungstheoretische Korrektur additiv aus Beiträgen, die von maximal drei Teilsystemen abhängen, zusammensetzt. Wir überzeugen uns davon, daß eins dieser Teilsysteme das Chromo-

phorgerüst ist:

Wegen $i, q, s \neq c \Rightarrow \delta_{k_c o_c} \delta_{t_c t_c} \delta_{k_c s_c} = \delta_{t_c t_c} \delta_{k_c s_c} \delta_{t_c o_c} = \delta_{t_c o_c} \delta_{t_c s_c} = \delta_{t_c t_c} \delta_{k_c o_c} \delta_{t_c t_c}$
verschwinden sämtliche Ausdrücke, in denen der Index c nicht auftritt.

Die Zusammenfassung der von Null verschiedenen Beiträge ergibt

$$\begin{aligned} \{ \langle 0 | \vec{m} | s \rangle \}^{(L)} &= \sum_i^1 \vec{f}(i) + \sum_i^1 \sum_{j \neq i}^N \{ \vec{f}_1(i, j) + \vec{f}_2(i, j) + \vec{f}_3(i, j) + \vec{f}_4(i, j) \\ &+ \sum_i^1 \vec{g}(i) + \sum_i^1 \sum_{j \neq i}^N \{ \vec{g}_1(i, j) + \vec{g}_2(i, j) \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \vec{f}_1(i, j) &= \frac{1}{h^2} \sum_{t_i} \left[\frac{1}{(v_{t_i o_i} + v)^2} \{ \langle t_i o_j | \mathcal{H}_{ij} | t_i o_j \rangle - \langle o_i o_j | \mathcal{H}_{ij} | o_i o_j \rangle \} \right. \\ &\quad \cdot \langle o_i o_c | \mathcal{H}_{ic} | t_i s_c \rangle \langle t_i \vec{m}_i | o_i \rangle \\ &\quad + \frac{1}{(v_{t_i o_i} - v)^2} \{ \langle t_i o_j | \mathcal{H}_{ij} | t_i o_j \rangle - \langle o_i o_j | \mathcal{H}_{ij} | o_i o_j \rangle \} \\ &\quad \cdot \langle t_i o_c | \mathcal{H}_{ic} | o_i s_c \rangle \langle o_i \vec{m}_i | t_i \rangle \\ &+ \sum_{k_i \neq o_i} \left(\frac{1}{(v_{t_i o_i} + v) v_{k_i o_i}} \{ \langle o_i o_j | \mathcal{H}_{ij} | k_i o_j \rangle \langle k_i o_c | \mathcal{H}_{ic} | t_i s_c \rangle \langle t_i \vec{m}_i | \right. \\ &\quad \left. + \langle k_i o_j | \mathcal{H}_{ij} | o_i o_j \rangle \langle o_i o_c | \mathcal{H}_{ic} | t_i s_c \rangle \langle t_i \vec{m}_i | \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{(v_{t_i o_i} - v) v_{k_i o_i}} \{ \langle k_i o_j | \mathcal{H}_{ij} | o_i o_j \rangle \langle t_i o_c | \mathcal{H}_{ic} | k_i s_c \rangle \langle o_i \vec{m}_i | \right. \\ &\quad \left. + \langle o_i o_j | \mathcal{H}_{ij} | k_i o_j \rangle \langle t_i o_c | \mathcal{H}_{ic} | o_i s_c \rangle \langle k_i \vec{m}_i | \right. \\ &+ \sum_{k_i \neq t_i} \left(\frac{1}{(v_{t_i o_i} + v)(v_{k_i o_i} + v)} \langle k_i o_j | \mathcal{H}_{ij} | t_i o_j \rangle \langle o_i o_c | \mathcal{H}_{ic} | k_i s_c \rangle \langle t_i \vec{m}_i | \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{(v_{t_i o_i} - v)(v_{k_i o_i} - v)} \langle t_i o_j | \mathcal{H}_{ij} | k_i o_j \rangle \langle k_i o_c | \mathcal{H}_{ic} | o_i s_c \rangle \langle o_i \vec{m}_i | \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \vec{f}_2(i, j) &= -\frac{1}{h^2 v^2} \{ \langle o_i o_c | \mathcal{H}_{ic} | o_i o_c \rangle + \langle o_i s_c | \mathcal{H}_{ic} | o_i s_c \rangle \} \langle o_i o_c | \mathcal{H}_{ic} | o_i s_c \\ &\quad \cdot \langle o_i \vec{m}_i | o_i \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \vec{f}_3(i,j) = & \frac{1}{h^2} \sum_{t_i} \sum_{k_j} \left\{ \frac{1}{(v_{k_j o_i} + v)(v_{k_j o_i} + v)} \langle o_i k_j | \mathcal{H}_{ij} | t_i o_i \rangle \langle o_j o_c | \mathcal{H}_{jc} | k_j s_c \rangle \langle t_i | \vec{m}_i | o_i \rangle \right. \\
 & + \frac{1}{(v_{k_j o_i} + v)(v_{k_j o_i} - v)} \langle o_i o_j | \mathcal{H}_{ij} | t_i k_j \rangle \langle k_j o_c | \mathcal{H}_{jc} | o_j s_c \rangle \langle t_i | \vec{m}_i | o_i \rangle \\
 & + \frac{1}{(v_{k_j o_i} - v)(v_{k_j o_i} + v)} \langle t_i k_j | \mathcal{H}_{ij} | o_i o_j \rangle \langle o_j o_c | \mathcal{H}_{jc} | k_j s_c \rangle \langle o_i | \vec{m}_i | t_i \rangle \\
 & \left. + \frac{1}{(v_{k_j o_i} - v)(v_{k_j o_i} - v)} \langle t_i o_j | \mathcal{H}_{ij} | o_i k_j \rangle \langle k_j o_c | \mathcal{H}_{jc} | o_j s_c \rangle \langle o_i | \vec{m}_i | t_i \rangle \right\} \\
 & - \frac{2}{h^2 v^2} \langle o_i o_j | \mathcal{H}_{ij} | o_i o_j \rangle \langle o_j o_c | \mathcal{H}_{jc} | o_j s_c \rangle \langle o_i | \vec{m}_i | o_i \rangle
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \vec{f}_4(i,j) = & \frac{1}{h^2} \sum_{t_i} \left\{ \sum_{t_c o_c} \frac{1}{(v_{t_c o_i} + v) v_{t_c o_c}} \langle o_i t_c | \mathcal{H}_{ic} | t_i s_c \rangle \langle o_j o_c | \mathcal{H}_{jc} | o_j t_c \rangle \langle t_i | \vec{m}_i | o_i \rangle \right. \\
 & + \sum_{t_c o_c} \frac{1}{(v_{t_c o_i} + v) v_{t_c o_c}} \langle o_i o_c | \mathcal{H}_{ic} | t_i t_c \rangle \langle o_j t_c | \mathcal{H}_{jc} | o_j s_c \rangle \langle t_i | \vec{m}_i | o_i \rangle \\
 & + \sum_{t_c o_c} \frac{1}{(v_{t_c o_i} - v) v_{t_c o_c}} \langle t_i t_c | \mathcal{H}_{ic} | o_i s_c \rangle \langle o_j o_c | \mathcal{H}_{jc} | o_j t_c \rangle \langle o_i | \vec{m}_i | t_i \rangle \\
 & \left. + \sum_{t_c o_c} \frac{1}{(v_{t_c o_i} - v) v_{t_c o_c}} \langle t_i o_c | \mathcal{H}_{ic} | o_i t_c \rangle \langle o_j t_c | \mathcal{H}_{jc} | o_j s_c \rangle \langle o_i | \vec{m}_i | t_i \rangle \right\}
 \end{aligned}$$

$$+ \frac{1}{(v_{t,o_c} + v)^2} \left[\langle o_c | \mathcal{H}_{ic} | t, s_c \rangle \langle o_c | \mathcal{H}_{jc} | o_j s_c \rangle \langle t, \vec{m}, | o_c \rangle \right.$$

$$\left. - \langle o_c | \mathcal{H}_{ic} | t, s_c \rangle \langle o_c | \mathcal{H}_{jc} | o_j o_c \rangle \langle t, \vec{m}, | o_c \rangle \right]$$

$$+ \frac{1}{(v_{t,o_c} - v)^2} \left[\langle t, o_c | \mathcal{H}_{ic} | o, s_c \rangle \langle o_c | \mathcal{H}_{jc} | o_j o_c \rangle \langle o, \vec{m}, | t_c \rangle \right.$$

$$\left. - \langle t, o_c | \mathcal{H}_{ic} | o, s_c \rangle \langle o_j s_c | \mathcal{H}_{jc} | o_j s_c \rangle \langle o, \vec{m}, | t_c \rangle \right]$$

$$- \frac{1}{u^2 v^2} \left\{ \langle o_c | \mathcal{H}_{ic} | o_c \rangle + \langle o_c | \mathcal{H}_{ic} | o_c s_c \rangle \right\}$$

$$\cdot \langle o_j o_c | \mathcal{H}_{jc} | o_j s_c \rangle \langle o, \vec{m}, |$$

$$\vec{f}(i) = \frac{1}{h^2} \sum_{t_i} \left\{ \sum_{k_c} \sum_{t_c} \left(\frac{1}{(v_{t,o_c} + v)(v_{k_c,o_c} + v_{k_c,s_c})} \langle o_c | \mathcal{H}_{ic} | k_c, k_c \rangle \langle k_c, k_c | \mathcal{H}_{ic} | t_i \right. \right.$$

$$\left. \cdot \langle t_i, \vec{m}, | o_c \rangle \right.$$

$$+ \frac{1}{(v_{t,o_c} - v)(v_{k_c,o_c} + v_{k_c,s_c})} \langle t_i, o_c | \mathcal{H}_{ic} | k_c, k_c \rangle \langle k_c, k_c | \mathcal{H}_{ic} | o_c s_c \rangle \langle o_c | \vec{m} \rangle$$

$$+ \frac{1}{(v_{t,o_c} + v_{k_c,s_c})(v_{k_c,o_c} + v_{k_c,k_c})} \langle t_i, k_c | \mathcal{H}_{ic} | o_c s_c \rangle \langle o_c | \mathcal{H}_{ic} | k_c, k_c \rangle \langle k_c | \vec{m} \rangle$$

$$- \frac{1}{(v_{t,o_c} + v)^2} \langle o_c | \mathcal{H}_{ic} | o_c \rangle \langle o_c | \mathcal{H}_{ic} | t_i s_c \rangle \langle t_i, \vec{m}, |$$

$$- \frac{1}{(v_{t,o_c} - v)^2} \langle o_c s_c | \mathcal{H}_{ic} | o_c s_c \rangle \langle t_i, o_c | \mathcal{H}_{ic} | o_c s_c \rangle \langle o_c | \vec{m}, |$$

$$\begin{aligned} \vec{g}_1(i,j) = & \frac{1}{h^2} \sum_{k_i \neq o_i} \left\{ \sum_{t_c \neq o_c} \left(\frac{1}{v_{k_i o_i} v_{t_c o_c}} \langle o_i o_j | \mathcal{H}_{ij} | k_i o_j \rangle \langle k_i o_c | \mathcal{H}_{ic} | o_i t_c \rangle \langle t_c | \vec{m}_c | s_c \rangle \right. \right. \\ & + \frac{1}{v_{k_i o_i} v_{t_c o_c}} \langle k_i o_j | \mathcal{H}_{ij} | o_i o_j \rangle \langle o_i o_c | \mathcal{H}_{ic} | k_i t_c \rangle \langle t_c | \vec{m}_c | s_c \rangle \Big) \\ & + \sum_{t_c \neq s_c} \left(\frac{1}{v_{k_i o_i} v_{t_c s_c}} \langle o_i o_j | \mathcal{H}_{ij} | k_i o_j \rangle \langle k_i t_c | \mathcal{H}_{ic} | o_i s_c \rangle \langle o_c | \vec{m}_c | t_c \rangle \right. \\ & \left. \left. + \frac{1}{v_{k_i o_i} v_{t_c s_c}} \langle k_i o_j | \mathcal{H}_{ij} | o_i o_j \rangle \langle o_i t_c | \mathcal{H}_{ic} | k_i s_c \rangle \langle o_c | \vec{m}_c | t_c \rangle \right) \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \vec{g}_2(i,j) = & \frac{1}{h^2} \left\{ \sum_{t_c \neq o_c} \sum_{k_i \neq o_i} \frac{1}{v_{t_c o_c} v_{k_i o_i}} \langle o_i o_c | \mathcal{H}_{ic} | o_i k_i \rangle \langle o_j k_c | \mathcal{H}_{jc} | o_j t_c \rangle \langle t_c | \vec{m}_c | s_c \rangle \right. \\ & + \sum_{t_c \neq s_c} \sum_{k_i \neq s_i} \frac{1}{v_{t_c s_c} v_{k_i s_i}} \langle o_i t_c | \mathcal{H}_{ic} | o_i k_i \rangle \langle o_j k_c | \mathcal{H}_{jc} | o_j s_c \rangle \langle o_c | \vec{m}_c | t_c \rangle \\ & - \sum_{t_c \neq o_c} \frac{1}{v_{t_c o_c}^2} \langle o_i o_c | \mathcal{H}_{ic} | o_i o_c \rangle \langle o_j o_c | \mathcal{H}_{jc} | o_j t_c \rangle \langle t_c | \vec{m}_c | s_c \rangle \\ & - \sum_{t_c \neq k_c} \frac{1}{v_{t_c k_c}^2} \langle o_i s_c | \mathcal{H}_{ic} | o_i s_c \rangle \langle o_j t_c | \mathcal{H}_{jc} | o_j s_c \rangle \langle o_c | \vec{m}_c | t_c \rangle \\ & \left. + \sum_{t_c \neq o_c} \sum_{k_i \neq o_i} \frac{1}{v_{t_c s_c} v_{k_i o_c}} \langle o_i t_c | \mathcal{H}_{ic} | o_i s_c \rangle \langle o_j o_c | \mathcal{H}_{jc} | o_j k_i \rangle \langle k_i | \vec{m}_c | t_c \rangle \right\} \end{aligned}$$

$$\tilde{g}(i) = \frac{1}{h^2} \left\{ \sum_{k_i} \sum_{k_c} \left(\sum_{t_c \neq o_c} \frac{1}{(v_{k_c o_c} + v_{k_i o_i}) v_{t_c o_c}} \langle o_i o_c | \mathcal{H}_{ic} | k_i k_c \rangle \langle k_i k_c | \mathcal{H}_{ic} | o_i t_c \rangle \right. \right.$$

$$\cdot \langle t_c | \tilde{m}_c | s_c \rangle$$

$$+ \sum_{t_c \neq s_c} \frac{1}{(v_{k_c s_c} + v_{k_i o_i}) v_{t_c s_c}} \langle o_i t_c | \mathcal{H}_{ic} | k_i k_c \rangle \langle k_i k_c | \mathcal{H}_{ic} | o_i s_c \rangle \langle o_c | \tilde{m}_c | t_c \rangle$$

$$+ \sum_{t_c} \frac{1}{(v_{t_c s_c} + v_{k_i o_i})(v_{k_c o_c} + v_{k_i o_i})} \langle k_i t_c | \mathcal{H}_{ic} | o_i s_c \rangle \langle o_i o_c | \mathcal{H}_{ic} | k_i k_c \rangle \langle k_c | \tilde{m}_c | t_c \rangle$$

$$- \sum_{t_c \neq o_c} \frac{1}{v_{k_c o_c}^2} \langle o_i o_c | \mathcal{H}_{ic} | o_i o_c \rangle \langle o_i o_c | \mathcal{H}_{ic} | o_i t_c \rangle \langle t_c | \tilde{m}_c | s_c \rangle$$

$$- \sum_{t_c \neq s_c} \frac{1}{v_{k_c s_c}^2} \langle o_i s_c | \mathcal{H}_{ic} | o_i s_c \rangle \langle o_i t_c | \mathcal{H}_{ic} | o_i s_c \rangle \langle o_c | \tilde{m}_c | t_c \rangle \}$$

III Diskussion des Resultats

1. Die Einligandenfunktionen erster Ordnung

Die erste störungstheoretische Korrektur der Rotationsstärke des Übergangs von einem 1A_1 Zustand in einen 1A_2 Zustand von Chromophorgerüsten mit C_{2v} -Symmetrie, z.B. der experimentell gut zugängliche $n \rightarrow \pi^*$ Übergang der Adamantanonderivate, ist unabhängig von der Art der zugrunde gelegten Wechselwirkung eine Linearkombination von Einligandenfunktionen.

Den ersten nichtverschwindenden Term in der Entwicklung des Wechselwirkungsoperators nach elektrischen Multipolmomenten liefert die Dipol-Quadrupol-Wechselwirkung (DQ), vgl. Anhang D und [13, 14, 15].

$$\begin{aligned} \{R_s\}^{(1,DQ)} &= -\frac{4}{3} \operatorname{Im} \sum_i \kappa_i \sum_{\substack{\gamma, \delta, \epsilon, \\ \lambda, \mu, \eta}} T_{\lambda \epsilon \gamma}(\ell_i) u_{\gamma \delta}(\ell_i) \left\{ (\Theta_{\lambda \epsilon}(\ell_i) (\mu_\eta(\ell_i) u_{\eta \tau}(\ell_i) \alpha_{\delta \tau}(\ell_i) \right. \\ &\quad \left. + A_{\eta, \lambda \epsilon}^{05}(\ell_i) (\mu_\eta(\ell_i) [\langle m_\delta(\ell_i) \rangle + c_{i\delta}]) \right\} \\ &= -\frac{4}{3} \operatorname{Im} \sum_i \kappa_i \left\{ [u(\ell_i) \alpha^*(\ell_i) u^{-*}(\ell_i) \cdot T(\ell_i) : (\Theta(\ell_i)) \cdot (\vec{\mu}(\ell_i)) \right. \\ &\quad \left. + [A^{*5}(\ell_i) : \{T(\ell_i) \cdot u(\ell_i) [\langle \vec{m}(\ell_i) \rangle + \vec{c}_i]\}] \cdot (\vec{\mu}(\ell_i)) \right\} \\ &= -\frac{2}{3} \operatorname{Im} \sum_i \kappa_i \sum_{\gamma} T_{xy\gamma}(\ell_i) \left\{ (\Theta_{xy}(\ell_i) (\mu_x(\ell_i) [u(\ell_i) \alpha(\ell_i) u^{-*}(\ell_i)]_{\gamma x} \right. \\ &\quad \left. + A_{x, xy}^{05}(\ell_i) (\mu_x(\ell_i) [u(\ell_i) [\langle \vec{m}(\ell_i) \rangle + \vec{c}_i]\]_{\gamma}) \right\} \end{aligned}$$

Die Tensoren sind im Anhang B aufgestellt und in der letzten Gleichung wurde von den Auswahlregeln (Anhang C) Gebrauch gemacht. $u(\ell_i)_{\gamma\delta} = u_{\gamma\delta}(\ell_i) = (\vec{e}_\gamma \cdot \vec{e}_\delta^i)$ vermittelt die Abbildung von dem individuellen Koordinatensystem des Liganden l_1 in das Koordinatensystem des Chromophorgerüsts. Bei Chromophorgerüsten der Kategorie b mit vier Gerüstplätzen können wir sämtliche Ligandeneigenschaften auf ein festes (individuelles) Standardkoordinatensystem beziehen und die Situationen an den anderen Gerüst-

plätzen durch Anwenden der Gruppenoperationen erzeugen.

In $\lambda(\ell)$ sind die ligandenabhängigen Größen auf den Gerüstplatz 1 bezogen.

$$\lambda(\ell) = \kappa_e \alpha_e^{-2} \sum_{\ell, \ell'} \left\{ 2 u_{x\ell}(\ell) \gamma_e [4 x_{\ell'}^2 - \gamma_{\ell'}^2 - \gamma_{\ell'}^2] + 2 u_{y\ell}(\ell) x_{\ell'} [4 \gamma_{\ell'}^2 - x_{\ell'}^2 - \gamma_{\ell'}^2] + 10 x_{\ell'} \gamma_{\ell'} \gamma_{\ell'} \right\} \{ K_1 u_{2\ell}(\ell) \alpha_{g\ell}(\ell) + K_2 [\langle m_{\ell}(\ell) \rangle + c_{\ell\ell}] \}$$

Mit

$$K_1 = \text{Im} \{ (\theta_{xy}(\ell)) (\mu_{\ell}(\ell)) \}$$

$$K_2 = \text{Im} \{ A_{\ell, xy}^{OS}(\ell) (\mu_{\ell}(\ell)) \}$$

$$\alpha_{g\ell}(\ell) = \text{Re} \alpha_{g\ell}(\ell)$$

Dabei wurde vorausgesetzt, daß die Wellenfunktionen reell gewählt werden können, was zur Folge hat, daß z.B. Spineffekte nicht berücksichtigt werden. Besteht Veranlassung mit komplexen Wellenfunktionen zu rechnen, tritt an die Stelle $K_1 \alpha_{g\ell}(\ell)$ ein zusätzlicher Term

$$\text{Re} \{ (\theta_{xy}(\ell)) (\mu_{\ell}(\ell)) \} \text{Im} \alpha_{g\ell}(\ell)$$

Er verschwindet, wenn $\alpha(\ell)$ diagonal ist.

$$\{ R_s \}^{(1,0a)} = \lambda(\ell_1) - \lambda(\ell_2) + \lambda(\ell_3) - \lambda(\ell_4)$$

Diese Gleichung zeigt deutlich das sog. Quadrantenverhalten [16, 17], d.h. $\lambda(\ell)$ wechselt das Vorzeichen beim Übergang von einem Quadranten in der XY-Ebene zu einem anderen benachbarten. In den Spiegelebenen des Chromophorgerüsts (XZ- und YZ-Ebene) ist $\lambda(\ell)$ gleich Null, wenn eine achirale Situation vorliegt, d.h. der Ligand die Symmetrie der Lagegruppe hat und $\vec{\alpha}_\ell$ in der Spiegelebene liegt. Darüberhinaus können weitere Nullstellen auftreten, die jedoch chirale Situationen beschreiben. Sie führen auf die sog. Oktantenregel [13, 14, 15, 16, 17, 18]. Die Oktantenregel besagt, daß sich das Vorzeichen von $\lambda(\ell)$ wie das Vorzeichen von $x_\ell y_\ell z_\ell$ transformiert.

Am einfachsten nichttrivialen Beispiel soll die Gültigkeit der Oktantenregel untersucht werden.

Im Modell $\overline{\mathcal{H}}$ haben die formal gebundenen Liganden aufgrund der Abschirmpotentiale die Symmetrie der Lagegruppe C_1 und sind damit chiral. Ein mit vier gleichartigen Liganden besetztes Chromophorgerüst dagegen ist achiral, denn aus Symmetriegründen sind die Gerüstplätze 2 und 4 mit den Antipoden der (identischen) Liganden an den Gerüstplätzen 1 und 3 besetzt, eine Konsequenz der Wahl der Abschirmpotentiale. Im Modell $\overline{\mathcal{H}}$ ist eine Diskussion von $\lambda(\ell)$, die über die Quadrantenregel hinausgeht, wegen der Vielzahl der Parameter nicht durchführbar. Im größeren Modell $\tilde{\mathcal{H}}$ haben wir die Möglichkeit die Abschirmpotentiale beliebig zu wählen und können so formal gebundene Liganden mit $C_{\infty v}$ -Symmetrie zulassen.

Mit

$$\alpha_{\perp}(\ell) = \alpha_{x_1}(\ell) = \alpha_{y_1}(\ell)$$

radiale Polarisierbarkeit

$$\alpha_{\parallel}(\ell) = \alpha_{z_2}(\ell)$$

tangentiale Polarisierbarkeit

$$\Delta \alpha(\ell) = \alpha_{\parallel}(\ell) - \alpha_{\perp}(\ell)$$

$$\text{Spur } \alpha(\ell) = 2 \alpha_{\perp}(\ell) + \alpha_{\parallel}(\ell)$$

$$\langle \vec{m}(\ell) \rangle = \langle m(\ell) \rangle \vec{e}_z$$

erhalten wir

$$\begin{aligned} \lambda(\ell) = & \kappa_e a_e^{-7} \left\{ 2 [u_{x_2}(\ell) \gamma_e (4x_e^2 - \gamma_e^2 - z_e^2) + u_{y_2}(\ell) x_e (4\gamma_e^2 - x_e^2 - z_e^2)] \right. \\ & \cdot [K_1 u_{z_2}(\ell) \Delta \alpha(\ell) + K_2 \{ \langle m(\ell) \rangle + c_e \}] \\ & \left. + 10 x_e \gamma_e z_e [K_1 (u_{z_2}(\ell) \text{Spur } \alpha(\ell) + (1-3u_{z_2}^2(\ell)) \alpha_{\perp}(\ell)) + K_2 u_{z_2}(\ell) \{ \langle m(\ell) \rangle + c_e \}] \right\} \end{aligned}$$

Die Oktantenregel gilt in der hier getroffenen Näherung streng für die folgenden Situationen:

a.) $u_{x_2}(\ell) = 0$ und $4\gamma_e^2 = x_e^2 + z_e^2$

b.) $u_{y_2}(\ell) = 0$ und $4x_e^2 = \gamma_e^2 + z_e^2$

c.) $|x_e| = |\gamma_e| = \frac{1}{3} \sqrt{3} |z_e|$

d.) $u_{z_2}(\ell) = \pm 1$

e.) $\langle m(\ell) \rangle + c_e = 0, \Delta \alpha(\ell) = 0$

bzw. in Worten:

- a.) Die C_{∞} - Achse liegt parallel zur YZ- Ebene und $(X_{\ell}, Y_{\ell}, Z_{\ell})$ auf dem Mantel des Doppelkegels $4Y^2 = X^2 + Z^2$.
- b.) Die C_{∞} - Achse liegt parallel zur XZ- Ebene und $(X_{\ell}, Y_{\ell}, Z_{\ell})$ auf dem Mantel des Doppelkegels $4X^2 = Y^2 + Z^2$.
- c.) $(X_{\ell}, Y_{\ell}, Z_{\ell})$ liegt auf den Schnittlinien beider Doppelkegel.
- d.) Die C_{∞} - Achse ist parallel zur Z- Achse.
- e.) Der Ligand l hat kein permanentes Dipolmoment und ist isotrop polarisierbar.

Für alle anderen Arrangements ist mit einer Überlagerung von Quadranten- und Oktantenverhalten zu rechnen.

2. Die Einligandenfunktionen zweiter Ordnung

In der zweiten störungstheoretischen Ordnung erhalten wir die ersten nichtverschwindenden Beiträge in der Dipol-Dipol- Näherung (DD). $\{R_s\}_n^{(2)}$ bezeichne den Anteil der n- Ligandenfunktionen an der zweiten störungstheoretischen Korrektur der Rotationsstärke. Unter den Einligandenfunktionen zweiter Ordnung sind zwei Funktionstypen zu unterscheiden. Die eine Sorte kann in Liganden- und Chromophoranteile faktorisiert werden und die andere nicht. Letztere errechnet sich bis auf $\tilde{g}(\ell, k_e = 0_e)$ aus der zweiten störungstheoretischen Korrektur von $\langle \sigma | \hat{H} | \sigma \rangle$ und läßt sich nicht auf bekannte Größen zurückführen; das System Ligand/Chromophorgerüst wird als Ganzes beschrieben. Auf die explizite Angabe solcher Terme wird an dieser Stelle verzichtet (vgl. Anhang F), und die verbleibenden Ausdrücke ergeben

$$\begin{aligned} \{R_s\}_1^{(2, DD)} &= \sum_i \sum_{\substack{g, e, k_e, \lambda \\ \ell_i, \mu, \nu}} K_i^2 T_{g\ell_i}(\ell_i) T_{k\lambda}(\ell_i) \\ &\cdot \left[\alpha_{\ell_i}^{os}(\ell_i) \gamma_{\ell_i \lambda}^{so}(\ell_i) + \beta_{\ell_i, g\lambda}^{os}(\ell_i) (\mu_{\ell_i}(\ell_i)) \right] \\ &\cdot u_{g\mu}(\ell_i) u_{k\nu}(\ell_i) \{ \langle m_{\mu}(\ell_i) \rangle + c_{i\mu} \} \{ \langle m_{\nu}(\ell_i) \rangle + c_{i\nu} \} \end{aligned}$$

$$= \text{Im} \sum_i \kappa_i^2 \left[\left(\alpha^{os}(e) T(e_i) U(e_i) \{ \langle \tilde{m}(e_i) \rangle + \tilde{z}_i \} \right) \cdot \left(\gamma^{so}(e) T(e_i) U(e_i) \{ \langle \tilde{m}(e_i) \rangle + \tilde{z}_i \} \right) \right. \\ \left. + \left(\beta^{os}(e) : \left[T(e_i) U(e_i) \{ \langle \tilde{m}(e_i) \rangle + \tilde{z}_i \} \otimes T(e_i) U(e_i) \{ \langle \tilde{m}(e_i) \rangle + \tilde{z}_i \} \right] \right) \cdot \left(\tilde{\mu}(e) \right) \right]$$

Kategorie b, vier Gerüstplätze:

$$\{ R_S \}_1^{(2,00)} = K_3 \{ \eta(e_1) \tau(e_1) - \eta(e_2) \tau(e_2) + \eta(e_3) \tau(e_3) - \eta(e_4) \tau(e_4) \} \\ \eta(e) = \kappa_e a_e^{-5} \sum_S \{ (2X_e^2 - Y_e^2 - Z_e^2) u_{XS}(e) + 3X_e Y_e u_{YS}(e) + 3X_e Z_e u_{ZS}(e) \} \{ \langle m_S(e) \rangle + c_{eS} \} \\ \tau(e) = \kappa_e a_e^{-9} \sum_S \{ 3X_e Y_e u_{XS}(e) + (2Y_e^2 - X_e^2 - Z_e^2) u_{YS}(e) + 3Y_e Z_e u_{ZS}(e) \} \{ \langle m_S(e) \rangle + c_{eS} \} \\ \kappa_3 = \text{Im} \{ \beta_{z,xy}^{os}(e) (\mu_3(e)) + \alpha_{xy}^{os}(e) \gamma_{xx}^{so}(e) + \alpha_{yx}^{os}(e) \gamma_{yy}^{so}(e) \}$$

$\eta(e)$ transformiert sich nach der Darstellung B_1 und $\tau(e)$ nach B_2 von C_{2v} . Somit transformiert sich $\eta(e)\tau(e)$ nach der Darstellung $B_1 \times B_2 = A_2$ und führt auf die Quadrantenregel.

$\eta(e)$ und $\tau(e)$ verschwinden wie $\lambda(e)$ für $u_{zz}(e)=1$ und $z_e=0$, ihr Produkt wechselt aber nicht das Vorzeichen beim Übergang $z_e \rightarrow -z_e$, $u_{zz}(e)=1$. $\{ R_S \}_1^{(2,00)}$ verschwindet, wenn die Liganden kein permanentes Dipolmoment besitzen.

Für Liganden mit $C_{\infty v}$ -Symmetrie im Modell $\tilde{\mathcal{R}}$ vereinfachen sich die Ausdrücke für $\eta(e)$ und $\tau(e)$ und in der letzten Gleichung ist der rein geometrische Anteil von $K_3 \eta(e)\tau(e)$ angegeben.

$$\eta(e) = \kappa_e a_e^{-5} \{ (2X_e^2 - Y_e^2 - Z_e^2) u_{x2}(e) + 3X_e Y_e u_{y2}(e) + 3X_e Z_e u_{z2}(e) \} \{ \langle m(e) \rangle + c_e \} \\ \tau(e) = \kappa_e a_e^{-5} \{ 3X_e Y_e u_{x2}(e) + (2Y_e^2 - X_e^2 - Z_e^2) u_{y2}(e) + 3Y_e Z_e u_{z2}(e) \} \{ \langle m(e) \rangle + c_e \}$$

$$\frac{\eta(e) \zeta(e)}{k_e^2 \{ \langle m(e) \rangle + c_e \}^2} = \alpha_e^{-1} \left\{ 3 z_e u_{zz}(e) \left[x_e u_{yz}(e) (6 \gamma_e^2 - \alpha_e^2) + \gamma_e u_{xz}(e) (6 x_e^2 - \alpha_e^2) \right] \right. \\ + u_{xz}(e) u_{yz}(e) \left[(3 x_e^2 - \alpha_e^2) (3 \gamma_e^2 - \alpha_e^2) + 9 x_e^2 \gamma_e^2 \right] \\ + 3 x_e \gamma_e \left[(3 x_e^2 - \alpha_e^2) u_{xz}^2(e) + (3 \gamma_e^2 - \alpha_e^2) u_{yz}^2(e) \right. \\ \left. \left. + 3 z_e^2 u_{zz}^2(e) \right] \right\}$$

3. Die Zweiligandenfunktionen

Der vollständige Ausdruck für $\{R_S\}_2^{(2)}$ ist so umfangreich, daß hier nur die von Null verschiedenen Terme in der Dipol-Dipol-Näherung angegeben werden. Die nicht aufgeführten Terme verschwinden wegen $\langle 0 | \vec{m}_e | s \rangle = 0$ oder $\alpha_{sg}^{00}(e) = 0$, $g, e = z$.

$$\{R_S\}_2^{(2,00)} = \lim \sum_{i \neq j} \sum_{\substack{g, e, k, \\ \lambda, f}} T_{fg}^i T_{k\lambda}^j \left\{ \left\{ \frac{1}{h} \left(\sum_{t_i} \left[\frac{1}{v_{i,0_i} + v} \langle 0_i | m_{ig} | t_i \rangle \langle t_i | m_{ie} | 0_i \rangle \right. \right. \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{v_{i,0_i} - v} \langle t_i | m_{ie} | 0_i \rangle \langle 0_i | m_{ig} | t_i \rangle \right) \right\} \right. \\ \left. \cdot \frac{1}{h} \left(\sum_{t_c \neq 0_c} \frac{1}{v_{tc0_c}} \langle 0_c | m_{c\lambda} | t_c \rangle \langle t_c | m_{ce} | s_c \rangle \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{t_c \neq s_c} \frac{1}{v_{kc s_c}} \langle t_c | m_{c\lambda} | s_c \rangle \langle 0_c | m_{ce} | t_c \rangle \right) \cdot \langle 0_j | m_{jk} | 0_j \rangle \right. \\ \left. + \frac{1}{h^2} \left(\sum_{t_c \neq 0_c} \sum_{k_e \neq 0_e} \frac{1}{v_{t_c 0_c} v_{k_e 0_e}} \langle 0_c | m_{ce} | k_e \rangle \langle k_e | m_{c\lambda} | t_c \rangle \langle t_c | m_{ce} | s_c \rangle \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{t_c \neq s_c} \sum_{k_e \neq s_e} \frac{1}{v_{k_e s_c} v_{t_c s_c}} \langle t_c | m_{ce} | k_e \rangle \langle k_e | m_{c\lambda} | s_c \rangle \langle 0_c | m_{ce} | t_c \rangle \right) \right\}$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{t_c \neq s_c} \sum_{k_c \neq o_c} \frac{1}{v_{t_c s_c} v_{k_c o_c}} \langle t_c | m_{ce} | s_c \rangle \langle o_c | m_{ca} | k_c \rangle \langle k_c | m_{ce} | t_c \rangle \\
 & - \sum_{t_c \neq o_c} \frac{1}{v_{t_c o_c}^2} \langle o_c | m_{ce} | o_c \rangle \langle o_c | m_{ca} | t_c \rangle \langle t_c | m_{ce} | s_c \rangle \\
 & - \sum_{t_c \neq s_c} \frac{1}{v_{t_c s_c}^2} \langle s_c | m_{ce} | s_c \rangle \langle t_c | m_{ca} | s_c \rangle \langle o_c | m_{ce} | t_c \rangle \Big) \\
 & \cdot \langle o_i | m_{ig} | o_i \rangle \langle o_j | m_{jk} | o_j \rangle \Big\} \langle s_c | \mu_{ce} | o_c \rangle \\
 & + \frac{1}{h} \Big(\sum_{t_c \neq o_c} \frac{1}{v_{t_c o_c}} \langle o_c | m_{ce} | t_c \rangle \langle t_c | m_{ce} | s_c \rangle \\
 & + \sum_{t_c \neq s_c} \frac{1}{v_{t_c s_c}} \langle t_c | m_{ce} | s_c \rangle \langle o_c | m_{ce} | t_c \rangle \Big) \\
 & \cdot \frac{1}{h} \Big(\sum_{t_c \neq o_c} \frac{1}{v_{t_c o_c}} \langle t_c | m_{ca} | o_c \rangle \langle s_c | \mu_{ce} | t_c \rangle \\
 & + \sum_{t_c \neq s_c} \frac{1}{v_{t_c s_c}} \langle s_c | m_{ca} | t_c \rangle \langle t_c | \mu_{ce} | o_c \rangle \Big) \\
 & \cdot \langle o_i | m_{ig} | o_i \rangle \langle o_j | m_{jk} | o_j \rangle \Big\}
 \end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung der Tensoren aus Anhang B erhalten wir in übersichtlicher Darstellung:

$$\begin{aligned}
 \{R_s\}_2^{(2,00)} &= \lim_{i \neq j} \sum_k k_i k_j \sum_{\substack{\delta, \lambda, \kappa, \lambda, \\ \varepsilon, \eta, \delta, \nu}} T_{\delta \varepsilon}(\ell_i) T_{\kappa \lambda}(\ell_j) \\
 &\cdot \left[\alpha_{\delta \lambda}^{os}(\varepsilon) (\mu_{\varepsilon}(\varepsilon)) u_{\delta \delta}(\ell_i) u_{\varepsilon \eta}(\ell_i) \alpha_{\delta \eta}(\ell_i) u_{\kappa \nu}(\ell_j) \{ \langle m_{\nu}(\ell_j) \rangle + c_{j\nu} \} \right. \\
 &+ (\beta_{\varepsilon, \delta \lambda}^{os}(\varepsilon) (\mu_{\varepsilon}(\varepsilon)) + \alpha_{\varepsilon \delta}^{os}(\varepsilon) \gamma_{\varepsilon \lambda}^{so}(\varepsilon)) \\
 &\cdot u_{\delta \delta}(\ell_i) \{ \langle m_{\delta}(\ell_i) \rangle + c_{i\delta} \} u_{\kappa \nu}(\ell_j) \{ \langle m_{\nu}(\ell_j) \rangle + c_{j\nu} \} \Big]
 \end{aligned}$$

$$\{R_s\}_2^{(2,00)} = \lim \sum_{i,j} k_i k_j$$

$$\begin{aligned} & \cdot \left\{ (u(\ell_i) \alpha^*(\ell_i) u^{-1}(\ell_i) T(\ell_i) \alpha^{05}(\ell_i) T(\ell_j) u(\ell_j) \{ \langle \tilde{m}(\ell_j) \rangle + \tilde{c}_j \}) (\tilde{\mu}(\ell_i)) \right. \\ & + (u(\ell_j) \alpha^*(\ell_j) u^{-1}(\ell_j) T(\ell_j) \alpha^{05}(\ell_i) T(\ell_i) u(\ell_i) \{ \langle \tilde{m}(\ell_i) \rangle + \tilde{c}_i \}) (\tilde{\mu}(\ell_i)) \\ & + (\alpha^{05}(\ell_i) T(\ell_i) u(\ell_i) \{ \langle \tilde{m}(\ell_i) \rangle + \tilde{c}_i \}) \cdot (\gamma^{50}(\ell_i) T(\ell_j) u(\ell_j) \{ \langle \tilde{m}(\ell_j) \rangle + \tilde{c}_j \}) \\ & + (\alpha^{05}(\ell_i) T(\ell_j) u(\ell_j) \{ \langle \tilde{m}(\ell_j) \rangle + \tilde{c}_j \}) \cdot (\gamma^{50}(\ell_i) T(\ell_i) u(\ell_i) \{ \langle \tilde{m}(\ell_i) \rangle + \tilde{c}_i \}) \\ & \left. + [\beta^{05}(\ell_i) \cdot (T(\ell_i) u(\ell_i) \{ \langle \tilde{m}(\ell_i) \rangle + \tilde{c}_i \}) \otimes T(\ell_j) u(\ell_j) \{ \langle \tilde{m}(\ell_j) \rangle + \tilde{c}_j \})] \cdot (\tilde{\mu}(\ell_i)) \right\} \\ & = \lim \sum_{i,j} k_i k_j \sum_{3,6} \left\{ \alpha_{xy}^{05}(\ell_i) (\mu_z(\ell_i)) [T_{xy}(\ell_i) (u(\ell_i) \alpha(\ell_i) u^{-1}(\ell_i))_{52} \right. \\ & \quad \cdot T_{y6}(\ell_j) (u(\ell_j) \{ \langle \tilde{m}(\ell_j) \rangle + \tilde{c}_j \})_6 \\ & \quad + T_{x6}(\ell_j) (u(\ell_j) \alpha(\ell_j) u^{-1}(\ell_j))_{62} \\ & \quad \cdot T_{y5}(\ell_i) (u(\ell_i) \{ \langle \tilde{m}(\ell_i) \rangle + \tilde{c}_i \})_5 \\ & \quad + \alpha_{yx}^{05}(\ell_i) (\mu_z(\ell_i)) [T_{y5}(\ell_i) (u(\ell_i) \alpha(\ell_i) u^{-1}(\ell_i))_{52} \\ & \quad \cdot T_{x6}(\ell_j) (u(\ell_j) \{ \langle \tilde{m}(\ell_j) \rangle + \tilde{c}_j \})_{62} \\ & \quad + T_{y6}(\ell_j) (u(\ell_j) \alpha(\ell_j) u^{-1}(\ell_j))_{62} \\ & \quad \cdot T_{x5}(\ell_i) (u(\ell_i) \{ \langle \tilde{m}(\ell_i) \rangle + \tilde{c}_i \})_{52} \\ & \quad + \{ \beta_{xyz}^{05}(\ell_i) (\mu_z(\ell_i)) + \alpha_{xy}^{05}(\ell_i) \gamma_{yx}^{50}(\ell_i) + \alpha_{yx}^{05}(\ell_i) \gamma_{xy}^{50}(\ell_i) \} \\ & \quad \cdot [T_{x5}(\ell_i) (u(\ell_i) \{ \langle \tilde{m}(\ell_i) \rangle + \tilde{c}_i \})_5 T_{y6}(\ell_j) (u(\ell_j) \{ \langle \tilde{m}(\ell_j) \rangle + \tilde{c}_j \})_6 \\ & \quad + T_{y5}(\ell_i) (u(\ell_i) \{ \langle \tilde{m}(\ell_i) \rangle + \tilde{c}_i \})_5 T_{x6}(\ell_j) (u(\ell_j) \{ \langle \tilde{m}(\ell_j) \rangle + \tilde{c}_j \})_6 \end{aligned}$$

Der letzte Term wird für $i = j$ identisch mit den Einliganden-
funktionen zweiter Ordnung.

3.1. Die Zweiligandenfunktionen für Chromophorgerüste der Kategorie b

Die Ligandeneigenschaften werden wiederum auf den Gerüstplatz 1 bezogen, und das Transformationsverhalten der einzelnen Faktoren unter den Gruppenoperationen entnehmen wir der folgenden Tabelle:

	$\sum_g T_{Xg}(e) \{u(e) \alpha(e) u^{-1}(e)\}_{g21}$	$\sum_g T_{Yg}(e) \{u(e) \alpha(e) u^{-1}(e)\}_{g21}$
	$\sum_g T_{Xg}(e) \{u(e) \{ \langle \vec{m}(e) \rangle + \vec{c}_e \} \}_g$	$\sum_g T_{Yg}(e) \{u(e) \{ \langle \vec{m}(e) \rangle + \vec{c}_e \} \}_g$
e	+	+
$\phi(\gamma z)$	-	+
c_z	-	-
$\phi(xz)$	+	-

Mit

$$g(e) = K_e \bar{a}_e^{-5} \sum_{g,c} \{ (3x_e^2 - a_e^2) u_{Xg}(e) + 3x_e y_e u_{Yg}(e) + 3x_e z_e u_{Zg}(e) \} \cdot u_{c2}(e) \alpha_{g6}(e)$$

$$\phi(e) = K_e \bar{a}_e^{-5} \sum_{g,c} \{ 3x_e y_e u_{Xg}(e) + (3y_e^2 - a_e^2) u_{Yg}(e) + 3y_e z_e u_{Zg}(e) \} \cdot u_{c2}(e) \alpha_{g6}(e)$$

$$K_4 = \ln \{ \alpha_{Xy}^{05}(e) \{u_2(e)\} \}$$

$$K_5 = \ln \{ \alpha_{Yx}^{05}(e) \{u_2(e)\} \}$$

- $\eta(e)$, $\tau(e)$ und K_3 wurden in III2. definiert - lauten die Zweiligandenfunktionen in der zweiten störungstheoretischen Korrektur:

$$\begin{aligned} \{R_3\}_2^{(2,00)} &= -K_3 \{ \eta(l_1) \tau(l_3) + \tau(l_1) \eta(l_3) - \eta(l_2) \tau(l_4) - \tau(l_2) \eta(l_4) \} \\ &\quad - K_4 \{ \xi(l_1) \tau(l_3) + \tau(l_1) \xi(l_3) - \xi(l_2) \tau(l_4) - \tau(l_2) \xi(l_4) \} \\ &\quad - K_5 \{ \phi(l_1) \eta(l_3) + \eta(l_1) \phi(l_3) - \phi(l_2) \eta(l_4) - \eta(l_2) \phi(l_4) \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &+ K_3 \{ [\eta(l_1) - \eta(l_3)] \cdot [\tau(l_2) - \tau(l_4)] - [\tau(l_1) - \tau(l_3)] \cdot [\eta(l_2) - \eta(l_4)] \} \\ &+ K_4 \{ [\xi(l_1) - \xi(l_3)] \cdot [\tau(l_2) - \tau(l_4)] - [\tau(l_1) - \tau(l_3)] \cdot [\xi(l_2) - \xi(l_4)] \} \\ &+ K_5 \{ [\eta(l_1) - \eta(l_3)] \cdot [\phi(l_2) - \phi(l_4)] - [\phi(l_1) - \phi(l_3)] \cdot [\eta(l_2) - \eta(l_4)] \} \end{aligned}$$

$$= \psi(l_1, l_3) - \psi(l_2, l_4)$$

$$+ \varphi(l_1, l_2) + \varphi(l_2, l_3) + \varphi(l_3, l_4) + \varphi(l_4, l_1)$$

$$\begin{aligned} \psi(l_i, l_j) = \psi(l_j, l_i) &= -K_3 \{ \eta(l_i) \tau(l_j) + \tau(l_i) \eta(l_j) \} \\ &\quad - K_4 \{ \xi(l_i) \tau(l_j) + \tau(l_i) \xi(l_j) \} \\ &\quad - K_5 \{ \phi(l_i) \eta(l_j) + \eta(l_i) \phi(l_j) \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi(l_i, l_j) = -\varphi(l_j, l_i) &= K_3 \{ \eta(l_i) \tau(l_j) - \tau(l_i) \eta(l_j) \} \\ &\quad + K_4 \{ \xi(l_i) \tau(l_j) - \tau(l_i) \xi(l_j) \} \\ &\quad + K_5 \{ \eta(l_i) \phi(l_j) - \phi(l_i) \eta(l_j) \} \end{aligned}$$

Können die Wellenfunktionen nicht reell gewählt werden, so sind die Terme mit den Faktoren K_4 und K_5 durch Ausdrücke der Form

$$\operatorname{Re} \{ \alpha_{\mu\nu}^{\sigma\delta}(c) (\mu_\tau(c)) \} \cdot \operatorname{Im} \alpha_{\rho\sigma}(c)$$

zu ergänzen.

Die Zweiligandenfunktionen $\psi(\ell_i, \ell_j)$ haben das gleiche Induktionsverhalten wie die Einligandenfunktionen; sie induzieren die Darstellung $\Gamma^{(2)}(S_4)$. Die zweite Komponente der qualitativ vollständigen Chiralitätsfunktion besteht aus den Zweiligandenfunktionen $\varphi(\ell_i, \ell_j)$; sie induzieren die Darstellung $\Gamma^{(2)}(S_4)$.

Sämtliche Zweiligandenfunktionen verschwinden, wenn die Liganden kein permanentes Dipolmoment haben. Im Falle unpolarisierbarer Liganden bleiben die Terme mit dem Koeffizienten K_3 übrig.

Wird für die Liganden $C_{\infty v}$ -Symmetrie angenommen, so vereinfachen sich die Ausdrücke von $\xi(\ell)$ und $\zeta(\ell)$:

$$\xi(\ell) = K_e \alpha^{-5}(\ell) \left\{ [(2Y_e^2 - Y_e^2 - Z_e^2) u_{Y_e}(\ell) + 3 X_e Y_e u_{Y_e}(\ell)] u_{Z_e}(\ell) \Delta \alpha(\ell) + 3 X_e Z_e [u_{Z_e}^2(\ell) \text{Spur } \alpha(\ell) + (1 - 3 u_{Z_e}^2(\ell)) \alpha_1(\ell)] \right\}$$

$$\zeta(\ell) = K_e \alpha^{-5}(\ell) \left\{ 3 X_e Y_e u_{Y_e}(\ell) + (2 Y_e^2 - X_e^2 - Z_e^2) u_{Y_e}(\ell) u_{Z_e}(\ell) \Delta \alpha(\ell) + 3 Y_e Z_e [u_{Z_e}^2(\ell) \text{Spur } \alpha(\ell) + (1 - 3 u_{Z_e}^2(\ell)) \alpha_1(\ell)] \right\}$$

3.2. Die Zweiligandenfunktionen für Chromophorgerüste der Kategorie a

Für C_{2v} -symmetrische Chromophorgerüste der Kategorie a mit vier Gerüstplätzen sind keine Gesetzmäßigkeiten oder Regeln aus der Literatur bekannt. Obwohl aus Symmetriegründen keine Einligandenfunktionen auftreten können und die Liganden eine höhere Symmetrie haben (C_s), ist das Resultat ebenso kompliziert wie für Gerüste der Kategorie b, denn die Ligandengrößen müssen für zwei Transitivitätsbereiche angegeben werden. Wir wählen die Gerüstplätze 1 und 2 als Referenzplätze und deuten durch einen Querstrich ihre Verschiedenheit an.

Es ist zu beachten, daß die Gerüstkonstanten und Ligandenparameter für Derivate der Kategorie a von denen der Kategorie b zu unterscheiden sind.

$$\eta(\ell) = K_e \bar{\alpha}_e^{-5} \cdot \left\{ (2X_e^2 - Z_e^2) [u_{xx}(\ell) \{ \langle m_x(\ell) \rangle + c_{ex} \} + u_{xz}(\ell) \{ \langle m_z(\ell) \rangle + c_{ez} \}] \right. \\ \left. + 3X_e Z_e [u_{yx}(\ell) \{ \langle m_y(\ell) \rangle + c_{ey} \} + u_{yz}(\ell) \{ \langle m_z(\ell) \rangle + c_{ez} \}] \right\}$$

$$\pi(\ell) = K_e \bar{\alpha}_e^{-5} \cdot \left\{ (2\bar{Y}_e^2 - \bar{Z}_e^2) [\bar{u}_{yx}(\ell) \{ \langle \bar{m}_x(\ell) \rangle + \bar{c}_{ex} \} + \bar{u}_{yz}(\ell) \{ \langle \bar{m}_z(\ell) \rangle + \bar{c}_{ez} \}] \right. \\ \left. + 3\bar{Y}_e \bar{Z}_e [\bar{u}_{zx}(\ell) \{ \langle \bar{m}_x(\ell) \rangle + \bar{c}_{ex} \} + \bar{u}_{zz}(\ell) \{ \langle \bar{m}_z(\ell) \rangle + \bar{c}_{ez} \}] \right\}$$

$$g(\ell) = K_e \bar{\alpha}_e^{-5} \cdot \sum_{s,d} \left\{ (2X_e^2 - Z_e^2) u_{xs}(\ell) u_{zd}(\ell) + 3X_e Z_e u_{zs}(\ell) u_{zd}(\ell) \right\} \alpha_{sd}(\ell)$$

$$G(\ell) = K_e \bar{\alpha}_e^{-5} \cdot \sum_{s,d} \left\{ (2\bar{Y}_e^2 - \bar{Z}_e^2) \bar{u}_{ys}(\ell) \bar{u}_{zd}(\ell) + 3\bar{Y}_e \bar{Z}_e \bar{u}_{zs}(\ell) \bar{u}_{zd}(\ell) \right\} \bar{\alpha}_{sd}(\ell)$$

$$\{R_s\}^{(2,00)} = \frac{4}{2} K_3 \left\{ [\eta(\ell_1) - \eta(\ell_3)] \cdot [\tau(\ell_2) - \tau(\ell_4)] + [\tau(\ell_1) - \tau(\ell_3)] \cdot [\eta(\ell_2) - \eta(\ell_4)] \right\} \\ + \frac{4}{2} K_4 \left\{ [\zeta(\ell_1) - \zeta(\ell_3)] \cdot [\tau(\ell_2) - \tau(\ell_4)] + [\tau(\ell_1) - \tau(\ell_3)] \cdot [\zeta(\ell_2) - \zeta(\ell_4)] \right\} \\ + \frac{4}{2} K_5 \left\{ [\eta(\ell_1) - \eta(\ell_3)] \cdot [\zeta(\ell_2) - \zeta(\ell_4)] + [\zeta(\ell_1) - \zeta(\ell_3)] \cdot [\eta(\ell_2) - \eta(\ell_4)] \right\}$$

$$+ \frac{4}{2} K_3 \left\{ [\eta(\ell_1) - \eta(\ell_3)] \cdot [\tau(\ell_2) - \tau(\ell_4)] - [\tau(\ell_1) - \tau(\ell_3)] \cdot [\eta(\ell_2) - \eta(\ell_4)] \right\} \\ + \frac{4}{2} K_4 \left\{ [\zeta(\ell_1) - \zeta(\ell_3)] \cdot [\tau(\ell_2) - \tau(\ell_4)] - [\tau(\ell_1) - \tau(\ell_3)] \cdot [\zeta(\ell_2) - \zeta(\ell_4)] \right\} \\ + \frac{4}{2} K_5 \left\{ [\eta(\ell_1) - \eta(\ell_3)] \cdot [\zeta(\ell_2) - \zeta(\ell_4)] - [\zeta(\ell_1) - \zeta(\ell_3)] \cdot [\eta(\ell_2) - \eta(\ell_4)] \right\}$$

$$= \psi(\ell_1, \ell_2) - \psi(\ell_2, \ell_3) + \psi(\ell_3, \ell_4) - \psi(\ell_4, \ell_1) \\ + \varphi(\ell_1, \ell_2) + \varphi(\ell_2, \ell_3) + \varphi(\ell_3, \ell_4) + \varphi(\ell_4, \ell_1)$$

$$\begin{aligned}\psi(\ell_i, \ell_j) = \psi(\ell_j, \ell_i) &= \frac{1}{2} K_3 \{ \eta(\ell_i) \tau(\ell_j) + \tau(\ell_i) \eta(\ell_j) \} \\ &+ \frac{1}{2} K_4 \{ g(\ell_i) \tau(\ell_j) + \tau(\ell_i) g(\ell_j) \} \\ &+ \frac{1}{2} K_5 \{ \eta(\ell_i) \phi(\ell_j) + \phi(\ell_i) \eta(\ell_j) \}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\varphi(\ell_i, \ell_j) = -\varphi(\ell_j, \ell_i) &= \frac{1}{2} K_3 \{ \eta(\ell_i) \tau(\ell_j) - \tau(\ell_i) \eta(\ell_j) \} \\ &+ \frac{1}{2} K_4 \{ g(\ell_i) \tau(\ell_j) - \tau(\ell_i) g(\ell_j) \} \\ &+ \frac{1}{2} K_5 \{ \eta(\ell_i) \phi(\ell_j) - \phi(\ell_i) \eta(\ell_j) \}\end{aligned}$$

Das Resultat besteht aus zwei Komponenten, die die Darstellungen $\Gamma^{(3)}(S_4) : \Psi$ bzw. $\Gamma^{(4)}(S_4) : \varphi$ induzieren. Für die qualitativ vollständige Chiralitätsfunktion werden darüberhinaus Dreigliedernfunktionen benötigt, die aber erst in der dritten störungstheoretischen Korrektur auftreten können. $\{R_5\}^{(2)}$ allein ist qualitativ vollständig für verkürzte Ansätze mit minimal zwei gleichartigen Liganden.

Mit den Annahmen $\{ \langle \vec{m}(\ell) \rangle + \vec{c}_\ell \} = \{ \langle \vec{m}(\ell) \rangle + \vec{c}_\ell \}$, $\alpha(\ell) = \bar{\alpha}(\ell)$ und $C_{\infty V}$ -Symmetrie erhalten wir für die ligandenspezifischen Parameter:

$$\eta(\ell) = K_e \bar{\alpha}_\ell^{-5} \{ (2 X_\ell^2 - \bar{Z}_\ell^2) u_{xz}(\ell) + 3 X_\ell \bar{Z}_\ell u_{zz}(\ell) \} \{ \langle m(\ell) \rangle + c_\ell \}$$

$$\tau(\ell) = K_e \bar{\alpha}_\ell^{-5} \{ (2 \bar{Y}_\ell^2 - \bar{Z}_\ell^2) \bar{u}_{yz}(\ell) + 3 \bar{Y}_\ell \bar{Z}_\ell \bar{u}_{zz}(\ell) \} \{ \langle m(\ell) \rangle + c_\ell \}$$

$$\begin{aligned}g(\ell) = K_e \bar{\alpha}_\ell^{-5} \{ 3 X_\ell \bar{Z}_\ell [u_{zz}^2(\ell) \text{Spur } \alpha(\ell) + (1 - 3 u_{zz}^2(\ell)) \alpha_{\perp}(\ell)] \\ + (2 X_\ell^2 - \bar{Z}_\ell^2) u_{xz}(\ell) u_{zz}(\ell) \Delta \alpha(\ell) \}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\phi(\ell) = K_e \bar{\alpha}_\ell^{-5} \{ 3 \bar{Y}_\ell \bar{Z}_\ell [\bar{u}_{zz}^2(\ell) \text{Spur } \alpha(\ell) + (1 - 3 \bar{u}_{zz}^2(\ell)) \alpha_{\perp}(\ell)] \\ + (2 \bar{Y}_\ell^2 - \bar{Z}_\ell^2) \bar{u}_{yz}(\ell) \bar{u}_{zz}(\ell) \Delta \alpha(\ell) \}\end{aligned}$$

4. Adamantanonderivate

Die Adamantanonderivate sind in der Klasse der Carbonylverbindungen dadurch ausgezeichnet, daß das C_{2v} -symmetrische Chromophorgerüst starr ist und - im Gegensatz zu den Cyclopropanonderivaten - die Realisierung von Derivaten der Kategorie a und b möglich ist. Einfach substituierte Derivate der Kategorie b sind bekannt [20,21], und die Synthese mehrfach substituierter Derivate der Kategorie a ist geplant [22]. Leider ist die Darstellung mehrfach substituierter Derivate der Kategorie b extrem schwierig, sodaß zur Zeit noch keine experimentellen Daten vorliegen, die mit der Theorie verglichen werden können.

Das Kernsystem der Chromophorgerüste besteht aus 10 Kohlenstoffkernen, 10 Protonen und einem Sauerstoffkern, die so an ihren Gleichgewichtslagen fixiert werden, wie es für die Behandlung der Situationen Kategorie a und b erforderlich ist. Die Molekülmodelle wurden in III definiert und, um möglichst einfache Ligandenparameter zu erhalten, beschränken wir uns auf das Modell $\tilde{M}$. Darüberhinaus werden zusätzliche Vereinfachungen getroffen, die es gestatten, Derivate der Kategorie b mit denen der Kategorie a zu vergleichen:

- die Gerüstkonstanten seien für Derivate der Kategorie a und b gleich,
- die formal gebundenen Liganden haben $C_{\infty v}$ -Symmetrie,
- $\alpha(\ell)$ und $\{\langle m(\ell) \rangle + c_\ell\}$ hängen nicht von den Transitivitätsbereichen ab und
- der Winkel φ zwischen der C_{∞} -Achse und der Z-Achse sei fest und je nach Transitivitätsbereich $\frac{4}{2}\varphi$ oder $2R - \frac{4}{2}\varphi$,
 φ : Tetraederwinkel.

$$\sin \frac{4}{2}\varphi = \sin (2R - \frac{4}{2}\varphi) = \frac{1}{3}\sqrt{6}$$

$$\cos \frac{4}{2}\varphi = -\cos (2R - \frac{4}{2}\varphi) = \frac{1}{3}\sqrt{3}$$

Es sei bemerkt, daß unter diesen Voraussetzungen dem Phänomen der induzierten Chiralität (Kategorie b) nicht Rechnung getragen wird, die Anzahl der Ligandengrößen sich jedoch von 12 auf 4 reduziert: permanentes Dipolmoment, Spur und Anisotropie der Polarisierbarkeit und der Abstand des Entwicklungspunktes im Liganden vom Gerüstkohlenstoffatom.

Sei $\vec{a}_o$ der Vektor vom Entwicklungspunkt im Chromophorgerüst zum Referenzgerüstplatz und r_e der Abstand vom Entwicklungspunkt im Liganden zum Gerüstplatz, dann gilt

$$\vec{a}_e = \vec{a}_o + r_e \cup \vec{z}_e^{(e)} \quad , \quad \vec{a}_e = \begin{pmatrix} x_e \\ y_e \\ z_e \end{pmatrix}$$

mit festem $\cup$.

Kategorie b, Referenzgerüstplätze 1 bzw. 1'

$$x_e' = y_e \quad , \quad y_e' = x_e \quad , \quad z_e' \neq z_e$$

$$\begin{aligned} \lambda(e) = & \frac{4}{3} \sqrt{3} \kappa_e a_e^{-7} \left\{ 2\sqrt{2} y_e (y_e^2 + z_e^2 - 4x_e^2) \left[\frac{4}{3} \sqrt{3} K_1 \Delta \alpha(e) + K_2 \{ \langle m(e) \rangle + c_e \} \right] \right. \\ & \left. + 10 x_e y_e z_e \left[K_1 \frac{4}{3} \sqrt{3} \text{Spur } \alpha(e) + K_2 \{ \langle m(e) \rangle + c_e \} \right] \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lambda'(e) = & \frac{4}{3} \sqrt{3} \kappa_e a_e^{-7} \left\{ -2\sqrt{2} y_e (y_e^2 + z_e^2 - 4x_e^2) \left[\frac{4}{3} \sqrt{3} K_1 \Delta \alpha(e) - K_2 \{ \langle m(e) \rangle + c_e \} \right] \right. \\ & \left. + 10 x_e y_e z_e' \left[K_1 \frac{4}{3} \sqrt{3} \text{Spur } \alpha(e) - K_2 \{ \langle m(e) \rangle + c_e \} \right] \right\} \end{aligned}$$

$$\eta(e) = \frac{4}{3} \sqrt{3} \kappa_e a_e^{-5} \left[3 x_e z_e - \sqrt{2} (2 x_e^2 - y_e^2 - z_e^2) \right] \{ \langle m(e) \rangle + c_e \}$$

$$\eta'(e) = -\sqrt{3} \kappa_e a_e^{-5} y_e \left[\sqrt{2} x_e + z_e' \right] \{ \langle m(e) \rangle + c_e \}$$

$$\pi(e) = \sqrt{3} \kappa_e a_e^{-5} y_e \left[-\sqrt{2} x_e + z_e \right] \{ \langle m(e) \rangle + c_e \}$$

$$\pi'(e) = -\frac{4}{3} \sqrt{3} \kappa_e a_e^{-5} \left[3 x_e z_e' + \sqrt{2} (2 x_e^2 - y_e^2 - z_e^2) \right] \{ \langle m(e) \rangle + c_e \}$$

$$g(e) = \kappa_e a_e^{-5} \left\{ -\frac{1}{3}\sqrt{2} (2X_e^2 - Y_e^2 - Z_e^2) \Delta\alpha(e) + X_e Z_e \text{Spur } \alpha(e) \right\}$$

$$g'(e) = \kappa_e a_e^{-5} \left\{ \sqrt{2} X_e \Delta\alpha(e) + Z_e' \text{Spur } \alpha(e) \right\} Y_e$$

$$G(e) = \kappa_e a_e^{-5} \left\{ -\sqrt{2} X_e \Delta\alpha(e) + Z_e \text{Spur } \alpha(e) \right\} Y_e$$

$$G'(e) = \kappa_e a_e^{-5} \left\{ \frac{1}{2}\sqrt{2} (2X_e^2 - Y_e^2 - Z_e'^2) \Delta\alpha(e) + X_e Z_e' \text{Spur } \alpha(e) \right\}$$

Kategorie a, Referenzgerüstplatz 1

$$\bar{X}_e = Y_e = 0, \quad \bar{Y}_e = X_e, \quad \bar{Z}_e \neq Z_e$$

$$\eta(e) = -\frac{1}{3}\sqrt{3} \kappa_e a_e^{-5} \left\{ \sqrt{2} (2X_e^2 - Z_e^2) + 3X_e Z_e \right\} \{ \langle m(e) \rangle + c_e \}$$

$$g(e) = \kappa_e a_e^{-5} \left\{ \frac{1}{3}\sqrt{2} (2X_e^2 - Z_e^2) \Delta\alpha(e) + X_e Z_e \text{Spur } \alpha(e) \right\}$$

Referenzgerüstplatz 2

$$\tau(e) = \frac{1}{3}\sqrt{3} \kappa_e \bar{a}_e^{-5} \left\{ \sqrt{2} (2X_e^2 - \bar{Z}_e^2) + 3X_e \bar{Z}_e \right\} \{ \langle m(e) \rangle + c_e \}$$

$$G(e) = \kappa_e \bar{a}_e^{-5} \left\{ -\frac{1}{3}\sqrt{2} (2X_e^2 - \bar{Z}_e^2) \Delta\alpha(e) + X_e \bar{Z}_e \text{Spur } \alpha(e) \right\}$$

Die Rotationsstärke in erster und zweiter Näherung nach Komponenten gegliedert ist gleich:

Kategorie b:

$$\{R_s\}^{(1,00)} + \{R_s\}^{(2,00)} = R^{(2)} + R^{(4)}$$

$$\begin{aligned} R^{(2)} = & \lambda(l_1) - \lambda(l_2) + \lambda(l_3) - \lambda(l_4) \\ & + \sum_{i=3}^5 K_i \{ a_i(l_1) b_i(l_4) - a_i(l_2) b_i(l_2) + a_i(l_3) b_i(l_3) - a_i(l_4) b_i(l_4) \} \\ & + \sum_{i=3}^5 K_i \{ -a_i(l_1) b_i(l_3) - b_i(l_1) a_i(l_3) + a_i(l_2) b_i(l_4) + b_i(l_2) a_i(l_4) \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} R^{(4)} = \sum_{i=3}^5 K_i \{ & [a_i(l_1) - a_i(l_3)] \cdot [b_i(l_2) - b_i(l_4)] \\ & - [b_i(l_1) - b_i(l_3)] \cdot [a_i(l_2) - a_i(l_4)] \} \end{aligned}$$

Kategorie a:

$$\{R_s\}^{(2,00)} = R^{(3)} + R^{(4)}$$

$$\begin{aligned} R^{(3)} = \frac{1}{2} \sum_{i=3}^5 K_i \{ & [a_i(l_1) - a_i(l_3)] \cdot [b_i(l_2) - b_i(l_4)] \\ & + [b_i(l_1) - b_i(l_3)] \cdot [a_i(l_2) - a_i(l_4)] \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} R^{(4)} = \frac{1}{2} \sum_{i=3}^5 K_i \{ & [a_i(l_1) - a_i(l_3)] \cdot [b_i(l_2) - b_i(l_4)] \\ & - [b_i(l_1) - b_i(l_3)] \cdot [a_i(l_2) - a_i(l_4)] \} \end{aligned}$$

Die Ligandenparameter a_i und b_i sind für die beiden Fälle verschieden und wir entnehmen sie der folgenden Tabelle:

i	$a_i(\epsilon)$	$b_i(\epsilon)$
3	$\eta(\epsilon)$	$\tau(\epsilon)$
4	$\rho(\epsilon)$	$\tau(\epsilon)$
5	$\eta(\epsilon)$	$\sigma(\epsilon)$

Das Resultat für Derivate der Kategorie a mit minimal zwei gleichartigen Liganden ist eine Bestätigung der algebraischen Theorie und liefert eine physikalische Interpretation der Zweiligandenfunktionen. Eine Darstellung dieser Funktionen als Polynome einparametriger Ligandenqualitäten ist nicht möglich. Numerische Rechnungen setzen die Kenntnis der Gerüstkonstanten voraus, über die wir nicht verfügen.

Im Ergebnis für Derivate der Kategorie b sind Terme enthalten, die in der algebraischen Theorie vernachlässigt werden. Es sind die symmetrischen Zweiligandenfunktionen, die zur gleichen Komponente gehören wie die Einligandenfunktionen. Zusätzliche Terme sind immer dann zu erwarten, wenn verschiedene Komponenten einer Chiralitätsfunktion in verschiedenen störungstheoretischen Ordnungen erstmals auftreten. Genau dann werden n- und (n+k)-Ligandenfunktionen mit gleichem Induktionsverhalten in Korrekturen verschiedener Ordnung erscheinen. Eine Abschätzung solcher Funktionen wird im vorliegenden Fall dadurch erschwert, daß in erster und zweiter Ordnung verschiedene Näherungen der Wechselwirkung die ersten nichtverschwindenden Ausdrücke liefern.

Selbst unter den rigorosen Vereinfachungen bleibt das Resultat so kompliziert, daß keine Aussagen, die über die Quadrantenregel hinausgehen, gewonnen werden können. Vorausgesetzt, daß die Vereinfachungen akzeptabel sind und die Stufe der Näherung das Phänomen befriedigend beschreibt, geben uns die Ausdrücke zweiter Ordnung Aufschluß über das permanente Dipolmoment der Liganden. Bis auf die in Anhang F angegebenen Einligandenfunktionen verschwinden sämtliche Ausdrücke zweiter Ordnung, wenn die Liganden kein permanentes Dipolmoment besitzen. Trifft das

zu und ist die Anisotropie der Polarisierbarkeit ebenfalls vernachlässigbar klein, so hat $\lambda(\epsilon)$ Oktantenverhalten.

Der Entwicklungspunkt im Chromophorgerüst und damit die Position der XY- Ebene im Molekül ist nicht durch die Symmetrie festgelegt, denn die Gruppe C_{2v} ist nicht zentrosymmetrisch. Es ist physikalisch sinnvoll, diesen Entwicklungspunkt in ein Gebiet großer Elektronendichte, also zwischen das Kohlenstoff- und Sauerstoffatom der Carbonylgruppe, zu legen.

IV Schlußbetrachtung

Die vorliegende störungstheoretische Behandlung der Rotationsstärke des ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ -Übergangs der C_{2v} -Derivate mit vier Gerüstplätzen liefert physikalisch interpretierbare Ausdrücke für die formalen Bestimmungsstücke der algebraischen Theorie der pseudoskalaren Moleküleigenschaften.

Die bereits bekannten Ausdrücke der ersten störungstheoretischen Ordnung werden auf der Basis eines Modells, das auch das Phänomen der induzierten Chiralität berücksichtigt, reformuliert, und es werden Näherungen und spezielle Situationen angegeben, bei denen die sog. Oktantenregel streng gültig ist.

Das Resultat der Störungsrechnung zweiter Ordnung beinhaltet nicht nur eine Korrektur der Ausdrücke erster Ordnung im Sinne besserer Approximation, sondern beschreibt auch einen Teil des Chiralitätsphänomens, der in der ersten störungstheoretischen Ordnung prinzipiell nicht erfasst werden kann.

Wenn die Gerüstplätze paarweise in den Spiegelebenen liegen, so treten die ersten von Null verschiedenen Ausdrücke in der zweiten störungstheoretischen Ordnung auf: symmetrische und antimetrische Zweiligandenfunktionen. Liegen die Gerüstplätze außerhalb der Spiegelebenen des Chromophorgerüsts, dann besteht das Ergebnis erster Ordnung aus Einligandenfunktionen und die Störungsrechnung zweiter Ordnung ergibt Korrekturen zu den Einligandenfunktionen und antimetrische Zweiligandenfunktionen.

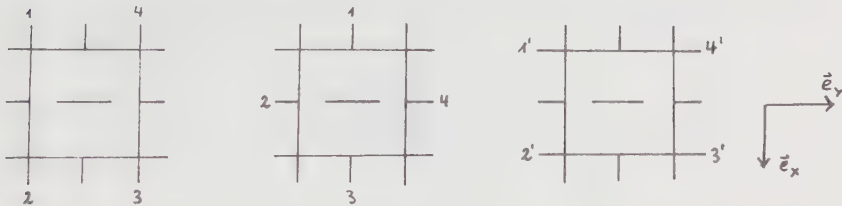
Am Adamantanongerüst lassen sich die zwei Arten der Ligandenverteilung realisieren. Unter geeigneten Näherungsannahmen wird es möglich, die Ergebnisse für die beiden Situationen zu korrelieren, insbesondere, die zur Herleitung der Oktantenregel notwendigen Vernachlässigungen zu überprüfen.

Die Behandlung des Zirkulardichroismus der C_{2v} -Derivate gibt darüberhinaus Aufschluß über Probleme, die bei Gerüsten mit mehreren Transitivitätsbereichen zu erwarten sind und, die auftreten, wenn Beiträge aus verschiedenen störungstheoretischen Ordnungen berücksichtigt werden müssen.

V Anhang

A Koordinatensysteme

Das rechtwinklige Koordinatensystem des Chromophorgerüsts wird so gewählt, daß $\vec{e}_z$ in die Richtung vom Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe zum Sauerstoffatom zeigt, $\vec{e}_y$ in der Ebene der Carbonylgruppe liegt und $\vec{e}_x$ mit $\vec{e}_y$ und $\vec{e}_z$ ein Rechtssystem bildet.



Die individuellen Koordinatensysteme gehen durch orthogonale Transformation und anschließende Translation um $\vec{a}_i$ aus dem Koordinatensystem des Chromophorgerüsts hervor. Gleichartige Liganden an symmetrieäquivalenten Gerüstplätzen haben symmetrieäquivalente Koordinatensysteme.

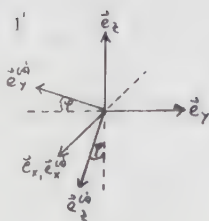
Die Skalarprodukte zwischen den Einheitsvektoren der Koordinatensysteme von Chromophorgerüst und Liganden entnehmen wir den folgenden Tabellen.

C_{2v}^b , Gerüstplatz 1



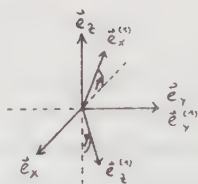
$\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j^{(1)}$	$\vec{e}_x^{(1)}$	$\vec{e}_y^{(1)}$	$\vec{e}_z^{(1)}$
$\vec{e}_x$	$\cos \varphi$	0	$-\sin \varphi$
$\vec{e}_y$	0	1	0
$\vec{e}_z$	$\sin \varphi$	0	$\cos \varphi$

C_{2v}^b , Gerüstplatz 1'



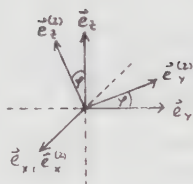
$\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j^{(1')}$	$\vec{e}_x^{(1')}$	$\vec{e}_y^{(1')}$	$\vec{e}_z^{(1')}$
$\vec{e}_x$	1	0	0
$\vec{e}_y$	0	$-\cos \varphi$	$-\sin \varphi$
$\vec{e}_z$	0	$\sin \varphi$	$-\cos \varphi$

C_{2v}^a , Gerüstplatz 1



$\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j^{(1)}$	$\vec{e}_x^{(1)}$	$\vec{e}_y^{(1)}$	$\vec{e}_z^{(1)}$
$\vec{e}_x$	$-\cos \varphi$	0	$-\sin \varphi$
$\vec{e}_y$	0	1	0
$\vec{e}_z$	$\sin \varphi$	0	$-\cos \varphi$

C_{2v}^a , Gerüstplatz 2



$\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j^{(2)}$	$\vec{e}_x^{(2)}$	$\vec{e}_y^{(2)}$	$\vec{e}_z^{(2)}$
$\vec{e}_x$	1	0	0
$\vec{e}_y$	0	$\cos \varphi$	$-\sin \varphi$
$\vec{e}_z$	0	$\sin \varphi$	$\cos \varphi$

Die Skalarprodukte für die restlichen Gerüstplätze erhalten wir durch Drehung und Spiegelung des Koordinatensystems $\{\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z\}$ in einfacher Weise.

B Elektromagnetische Momente und Tensoren

Die Energie eines elektroneutralen Moleküls in einem periodisch elektrischen Feld mit der Frequenz ν , $\vec{E}(\nu)$, das im Gebiet des Moleküls angenähert ortsunabhängig sei (große Periode im Vergleich zur Molekülausdehnung), ist gegeben durch den Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - \vec{m} \cdot \vec{E}(\nu) -$$

Sei $\langle \vec{m} \rangle = \langle 0 | \vec{m} | 0 \rangle$ das permanente Dipolmoment des ungestörten Moleküls im Grundzustand und $\langle \vec{m} \rangle'$ das resultierende Dipolmoment in der ersten störungstheoretischen Ordnung. Wir erhalten

$$\langle \vec{m} \rangle' = \langle \vec{m} \rangle + \text{Re } \alpha(\nu) \cdot \vec{E}(\nu) + \frac{1}{2\nu} \text{Im } \alpha(\nu) \cdot \dot{\vec{E}}(\nu)$$

Falls ν im Transparenzgebiet des Moleküls liegt ($\nu \neq \nu_{t0}$), errechnet sich der Polarisierbarkeitstensor $\alpha(\nu)$ zu [19]

$$\alpha(\nu) = \frac{1}{h} \sum_t \frac{2}{\nu_{t0}^2 - \nu^2} \{ \nu_{t0} \mathbf{R}_e - i\nu \mathbf{M} \} \langle 0 | \vec{m} | t \rangle \otimes \langle t | \vec{m} | 0 \rangle$$

Seien $(\vec{m}) = \langle 0 | \vec{m} | s \rangle$, $(\vec{\mu}) = \langle s | \vec{\mu} | 0 \rangle$ und $(\theta) = \langle 0 | \theta | s \rangle$ Dipolmoment, magnetisches Dipolmoment und Quadrupolmoment für den Übergang $|0\rangle \rightarrow |s\rangle$ bzw. $|s\rangle \rightarrow |0\rangle$ und $\nu = 0$. Die Resultate der Störungsrechnung erster Ordnung sind:

$$(\vec{m})' = (\vec{m}) + \alpha^{os} \cdot \vec{E}(0)$$

$$(\vec{\mu})' = (\vec{\mu}) + \gamma^{so} \cdot \vec{E}(0)$$

mit

$$\alpha_{sg}^{os} = \frac{1}{h} \sum_{t \neq 0} \frac{1}{\nu_{t0}} \langle 0 | m_e | t \rangle \langle t | m_g | s \rangle + \frac{1}{h} \sum_{t \neq s} \frac{1}{\nu_{ts}} \langle t | m_e | s \rangle \langle 0 | m_g | t \rangle$$

und

$$\gamma_{sg}^{so} = \frac{1}{h} \sum_{t \neq 0} \frac{1}{\nu_{t0}} \langle s | \mu_s | t \rangle \langle t | m_e | 0 \rangle + \frac{1}{h} \sum_{t \neq s} \frac{1}{\nu_{ts}} \langle t | \mu_s | 0 \rangle \langle s | m_e | t \rangle$$

Aus der Störungsrechnung zweiter Ordnung erhalten wir den Zusatzbeitrag

$$(\vec{m})' = \dots + \frac{1}{2} \beta^{os} : \{ \vec{E}(0) \otimes \vec{E}(0) \}$$

":" bezeichnet die Tensorkontraktion gemäß $(A:B)_\mu = \sum_{sg} A_{\mu sg} B_{sg}$

$$\begin{aligned} \beta_{sg}^{os} = \frac{1}{h^2} \{ 1 + (6\tau) \} & \left[\sum_{t \neq 0} \sum_{k \neq 0} \frac{1}{\nu_{t0} \nu_{k0}} \langle 0 | m_e | k \rangle \langle k | m_e | t \rangle \langle t | m_g | s \rangle \right. \\ & + \sum_{t \neq s} \sum_{k \neq s} \frac{1}{\nu_{ts} \nu_{ks}} \langle t | m_e | k \rangle \langle k | m_e | t \rangle \langle 0 | m_g | s \rangle \\ & + \sum_{t \neq s} \sum_{k \neq 0} \frac{1}{\nu_{ts} \nu_{k0}} \langle t | m_e | s \rangle \langle 0 | m_e | k \rangle \langle k | m_g | t \rangle \\ & - \sum_{t \neq 0} \left\{ \frac{1}{\nu_{t0}^2} \langle 0 | m_e | 0 \rangle \langle 0 | m_e | t \rangle \langle t | m_g | s \rangle \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{2} (m_g) \langle 0 | m_e | t \rangle \langle t | m_e | s \rangle \right\} \\ & - \sum_{t \neq s} \left\{ \frac{1}{\nu_{ts}^2} \langle s | m_e | 0 \rangle \langle t | m_e | s \rangle \langle 0 | m_g | t \rangle \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{2} (m_g) \langle s | m_e | t \rangle \langle t | m_e | 0 \rangle \right\} \end{aligned}$$

Wird in der ersten störungstheoretischen Korrektur der Einfluss des Feldgradiententensors mitberücksichtigt, ergibt sich ein weiterer Term

$$(\vec{m})' = \dots + \frac{1}{3} A^{05} : \{ \vec{\nabla} \otimes \vec{E}(0) \}$$

mit

$$A_{s,et}^{05} = \frac{1}{h} \sum_{t \neq 0} \frac{1}{v_{t0}} \langle 0 | \theta_{et} | t \rangle \langle t | m_s | s \rangle \\ + \frac{1}{h} \sum_{t \neq s} \frac{1}{v_{ts}} \langle t | \theta_{et} | s \rangle \langle 0 | m_s | t \rangle$$

In den folgenden Gleichungen ist die Abhängigkeit der Rotationsstärke R_s von einem äußeren elektrischen Feld angegeben. Dabei wird vorausgesetzt, daß $(\vec{m})$ verschwindet.

$$\mathcal{R}_1 = - \vec{m} \cdot \vec{E}(0)$$

$$\mathcal{R}_2 = - \frac{1}{3} \theta : \{ \vec{\nabla} \otimes \vec{E}(0) \}$$

$$\{ R_s \}^{(0)} = \text{Im} \{ (\vec{m}) \cdot (\vec{\mu}) \} = 0$$

$$\{ R_s \}^{(1, \mathcal{R}_1)} = \text{Im} \{ (\alpha^{05} \cdot \vec{E}(0)) \cdot (\vec{\mu}) \}$$

$$\{ R_s \}^{(2, \mathcal{R}_2)} = \text{Im} \left\{ \frac{1}{2} \beta^{05} : [\vec{E}(0) \otimes \vec{E}(0)] \cdot (\vec{\mu}) \right. \\ \left. + (\alpha^{05} \cdot \vec{E}(0)) \cdot (\gamma^{50} \cdot \vec{E}(0)) \right\}$$

$$\{ R_s \}^{(1, \mathcal{R}_2)} = \text{Im} \left\{ \frac{1}{3} A^{05} : [\vec{\nabla} \otimes \vec{E}(0)] \cdot (\vec{\mu}) \right\}$$

C Auswahlregeln

Die Gruppe $\mathcal{C}_{2v}$ ist abelsch und hat ambivalente Klassen. In der folgenden Tabelle sind die Charaktere, die direkten Produkte der Darstellungen und reduzible Darstellungsmatrizen im R^3 angegeben.

C_{2v}	e	C_2	$C(xz)$	$C(yz)$	
C_{2v}^b	(1)	(13)(24)	(14)(23)	(12)(34)	
C_{2v}^a	(1)	(13)(24)	(24)	(13)	$A_1 A_2 B_1 B_2$
	1	1	1	1	A_1
	1	1	-1	-1	A_2
	1	-1	1	-1	B_1
	1	-1	-1	1	B_2
	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	

Es transformieren sich nach der Darstellung:

$$A_1: z, x^2, y^2, z^2, m_z, \quad , \quad \theta_{xx}, \theta_{yy}, \theta_{zz},$$

$$A_2: \quad xy \quad , \quad , \quad \mu_z, \theta_{xy},$$

$$B_1: \quad x, xz \quad , \quad m_x, \mu_y, \theta_{xz} \text{ und}$$

$$B_2: \quad y, yz \quad , \quad m_y, \mu_x, \theta_{yz}.$$

Damit erhalten wir die folgenden Auswahlregeln für den $A_1 \rightarrow A_2$ -Übergang:

$$(\vec{m}) = \vec{0}$$

$$(\vec{\mu}) = (\vec{\mu}_z)$$

$$(\theta_{g6}) = (\theta_{63}) = (\theta_{xy}) \delta_{gx} \delta_{6y}$$

$$\alpha_{g6}^{os} = \alpha_{g6}^{os} \{ \delta_{gx} \delta_{6y} + \delta_{gy} \delta_{6x} \}$$

$$\gamma_{g6}^{so} = \gamma_{g6}^{so} \delta_{g6}$$

$$A_{g,6\tau}^{os} = A_{g,6\tau}^{os} = A_{g,6\tau}^{os} \{ \delta_{gx} \delta_{6y} \delta_{\tau z} + \delta_{gy} \delta_{6x} \delta_{\tau z} + \delta_{gz} \delta_{6x} \delta_{\tau y} \}$$

$$\beta_{g,6\tau}^{os} = \beta_{g,6\tau}^{os} = \beta_{g,6\tau}^{os} \{ \delta_{gx} \delta_{6y} \delta_{\tau z} + \delta_{gy} \delta_{6x} \delta_{\tau z} + \delta_{gz} \delta_{6x} \delta_{\tau y} \}$$

D Die Multipolreihe

Die Coulombwechselwirkungsenergie C_{12} zweier sich nicht überlappender diskreter Ladungsverteilungen L_1 und L_2 ist gleich

$$C_{12} = \sum_{i \in L_1} \sum_{j \in L_2} \frac{e_i e_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Dieser Ausdruck läßt sich in eine Taylorreihe nach Potenzen eines reziproken Abstands $\vec{a}$ und elektrischen Multipolmomenten entwickeln. Dabei sind die Multipolmomente auf individuelle Entwicklungspunkte in L_1 bzw. L_2 bezogen und $\vec{a}$ ist der Vektor vom Entwicklungspunkt in L_1 zum Entwicklungspunkt in L_2 . Wir erhalten unter der Voraussetzung, daß beide Ladungsverteilungen elektroneutral sind [19]

$$e_r = \sum_{i \in L_r} e_i = 0 \quad , \quad r = 1, 2$$

$$C_{12} = \sum_{k=0}^{\infty} C_{12}^{(k)}$$

$$C_{12}^{(1)} = C_{12}^{(2)} = 0$$

$$C_{12}^{(3)} = - \sum_{\alpha, \beta} T_{\alpha\beta} m_{1\alpha} m_{2\beta}$$

$$C_{12}^{(4)} = - \frac{1}{3} \sum_{\alpha, \beta, \gamma} T_{\alpha\beta\gamma} \{ m_{1\alpha} \theta_{2\beta\gamma} - m_{2\alpha} \theta_{1\beta\gamma} \}$$

usw.

mit

$$T_{\alpha\beta} = a^{-5} \{ 3 a_{\alpha} a_{\beta} - a^2 \delta_{\alpha\beta} \}$$

$$T_{\alpha\beta\gamma} = -3a^{-7} \{ 5a_{\alpha} a_{\beta} a_{\gamma} - a^2 (a_{\alpha} \delta_{\beta\gamma} + a_{\beta} \delta_{\alpha\gamma} + a_{\gamma} \delta_{\alpha\beta}) \}$$

Der quantenmechanische Wechselwirkungsoperator kann analog in eine Reihe entwickelt werden und ist aus den korrespondierenden Momentoperatoren aufgebaut.

E Die Wahl des Koordinatenursprungs

$\langle \vec{m}(t) \rangle$, $\alpha(t)$, $\langle \vec{m}(t) \rangle$, $\alpha^{os}(c)$, $A^{os}(c)$, $\langle \Theta(t) \rangle$ und $\beta^{os}(c)$ sind unabhängig von der Wahl des Koordinatenursprungs wegen der Elektroneutralität der Teilsysteme bzw. weil nichtdiagonale Matrixelemente gebildet werden. Das gleiche gilt für $\langle \vec{\mu}(t) \rangle$ wegen des Verschwindens von $\langle \vec{m}(t) \rangle$. Es bleibt zu beweisen, daß

$$\text{Im} \{ \alpha_{xy}^{os}(c) \gamma_{xx}^{so}(c) + \alpha_{yx}^{os}(c) \gamma_{yy}^{so}(c) \}$$

ebenfalls invariant ist.

$$\begin{aligned} \gamma_{xx}^{so}(c, \vec{R}) &= \gamma_{xx}^{so}(c) - \frac{\pi i}{\hbar c} \left\{ \sum_{t \neq 0} \frac{v_{st}}{v_{t0}} \langle s | (\vec{R} \times \vec{m}(t))_x | t \rangle \langle t | m_x(c) | 0 \rangle \right. \\ &\quad \left. + \sum_{t \neq s} \frac{v_{ts}}{v_{ts}} \langle t | (\vec{R} \times \vec{m}(t))_x | 0 \rangle \langle s | m_x(c) | t \rangle \right\} \end{aligned}$$

$$\frac{v_{st}}{v_{t0}} = -1 + \frac{v}{v_{t0}}, \quad \frac{v_{ts}}{v_{ts}} = 1 + \frac{v}{v_{ts}}, \quad \sum_{t \neq k} |t\rangle \langle t| = 1 - |k\rangle \langle k|$$

Eine Umformung des Ausdrucks in den geschweiften Klammern ergibt

$$\begin{aligned} - \frac{\pi i}{c} \left\{ \frac{1}{\hbar} \left[- \langle s | (\vec{R} \times \vec{m}(t))_x m_x(c) | 0 \rangle + \langle s | (\vec{R} \times \vec{m}(t))_x | 0 \rangle \langle 0 | m_x(c) | 0 \rangle \right. \right. \\ \left. \left. + \langle s | (\vec{R} \times \vec{m}(t))_x m_x(c) | 0 \rangle - \langle s | m_x(c) | s \rangle \langle s | (\vec{R} \times \vec{m}(t))_x | 0 \rangle \right] \right. \\ \left. - v \sum \alpha_{yx}^{so}(c) \right\} = \frac{\pi i v}{c} \sum \alpha_{yx}^{os*}(c) \end{aligned}$$

$$\gamma_{xx}^{so}(c, \vec{R}) = \gamma_{xx}^{so}(c) + \frac{\pi i v}{c} \sum \alpha_{yx}^{os*}(c)$$

Entsprechend erhalten wir für $\gamma_{yy}^{so}(c, \vec{R})$

$$\gamma_{yy}^{so}(c, \vec{R}) = \gamma_{yy}^{so}(c) - \frac{\pi i v}{c} \sum \alpha_{xy}^{os*}(c)$$

Daraus folgt, daß $\text{Im} \{ \dots \}$ invariant unter Translation des Koordinatenursprungs ist:

$$\begin{aligned} &\text{Im} \{ \alpha_{xy}^{os}(c) \gamma_{xx}^{so}(c, \vec{R}) + \alpha_{yx}^{os}(c) \gamma_{yy}^{so}(c, \vec{R}) \} \\ &= \text{Im} \{ \alpha_{xy}^{os}(c) \gamma_{xx}^{so}(c) + \alpha_{yx}^{os}(c) \gamma_{yy}^{so}(c) \} - \frac{\pi v}{c} \sum \text{Re} \{ \alpha_{xy}^{os}(c) \alpha_{yx}^{os*}(c) - \alpha_{xy}^{os*}(c) \alpha_{yx}^{os}(c) \} \\ &= \text{Im} \{ \alpha_{xy}^{os}(c) \gamma_{xx}^{so}(c) + \alpha_{yx}^{os}(c) \gamma_{yy}^{so}(c) \} \end{aligned}$$

F Spezielle Einligandenfunktionen

Einligandenfunktionen, die nicht im Resultat berücksichtigt werden, haben die Form:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{u^2} k_{\ell_i}^2 \sum_{\substack{\alpha, \beta, \gamma, \delta \\ \ell_i, \kappa, \lambda, \tau}} T_{\alpha\beta}(\ell_i) T_{\gamma\delta}(\ell_i) u_{\alpha\kappa}(\ell_i) u_{\gamma\lambda}(\ell_i) \cdot \\ & \operatorname{Im} \left\{ u_{\ell\tau}(\ell_i) \sum_{t_i} \sum_{k_i} \sum_{c_i} \left(\frac{1}{(v_{t_i o_i} + v)(v_{k_i o_i} + v_{u_{c_i} o_i})} \langle o_i | m_{ik} | k_i \rangle \langle k_i | m_{i\lambda} | t_i \rangle \langle t_i | m_{i\ell} | o_i \rangle \right. \right. \\ & \quad \cdot \langle o_i | m_{c\beta} | k_c \rangle \langle k_c | m_{c\delta} | s_c \rangle \\ & \quad + \frac{1}{(v_{t_i o_i} - v)(v_{k_i o_i} + v_{u_{c_i} s_c})} \langle t_i | m_{ik} | k_i \rangle \langle k_i | m_{i\lambda} | o_i \rangle \langle o_i | m_{i\ell} | t_i \rangle \cdot \\ & \quad \cdot \langle o_i | m_{c\beta} | k_c \rangle \langle k_c | m_{c\delta} | s_c \rangle \\ & \quad + \frac{1}{(v_{t_i o_i} + v_{u_{c_i} s_c})(v_{k_i o_i} + v_{u_{c_i} o_i})} \langle t_i | m_{ik} | o_i \rangle \langle o_i | m_{i\lambda} | k_i \rangle \langle k_i | m_{i\ell} | t_i \rangle \cdot \\ & \quad \cdot \langle k_c | m_{c\beta} | s_c \rangle \langle o_i | m_{c\delta} | k_c \rangle \Big) \\ & + \sum_{k_i \neq o_i} \sum_{c_i} \left(\sum_{t_i \neq o_i} \frac{1}{(v_{k_i o_i} + v_{u_{c_i} o_i})} \frac{1}{v_{t_i c_i} o_i} \langle o_i | m_{c\beta} | k_c \rangle \langle k_c | m_{c\delta} | t_c \rangle \langle t_c | m_{c\ell} | s_c \rangle \right) \cdot \\ & \quad \cdot \langle o_i | m_{ik} | k_i \rangle \langle k_i | m_{i\lambda} | o_i \rangle \\ & + \sum_{t_c \neq s_c} \frac{1}{(v_{u_{c_i} s_c} + v_{k_i o_i})} \frac{1}{v_{t_c s_c}} \langle t_c | m_{c\beta} | k_c \rangle \langle k_c | m_{c\delta} | s_c \rangle \langle o_i | m_{c\ell} | t_c \rangle \cdot \\ & \quad \cdot \langle o_i | m_{ik} | k_i \rangle \langle k_i | m_{i\lambda} | o_i \rangle \\ & + \sum_{t_c} \frac{1}{(v_{t_c o_i} + v_{u_{c_i} o_i})(v_{k_i o_i} + v_{u_{c_i} o_i})} \langle t_c | m_{c\beta} | s_c \rangle \langle o_i | m_{c\delta} | k_c \rangle \langle k_c | m_{c\ell} | t_c \rangle \cdot \\ & \quad \cdot \langle k_i | m_{ik} | o_i \rangle \langle o_i | m_{i\lambda} | k_i \rangle \\ & - \sum_{t_c \neq o_i} \frac{1}{v_{t_c o_i}^2} \langle o_i | m_{c\beta} | o_i \rangle \langle o_i | m_{c\delta} | t_c \rangle \langle t_c | m_{c\ell} | s_c \rangle \cdot \\ & \quad \cdot \langle o_i | m_{ik} | o_i \rangle \langle o_i | m_{i\lambda} | o_i \rangle \\ & - \sum_{t_c \neq s_c} \frac{1}{v_{t_c s_c}^2} \langle s_c | m_{c\beta} | s_c \rangle \langle t_c | m_{c\delta} | s_c \rangle \langle o_i | m_{c\ell} | t_c \rangle \cdot \\ & \quad \cdot \langle o_i | m_{ik} | o_i \rangle \langle o_i | m_{i\lambda} | o_i \rangle \Big) \Big\} \langle s_c | m_{c\ell} | o_c \rangle \Big] \end{aligned}$$

VI Literaturverzeichnis

- 1 Moscowitz, A.: Adv. Chem. Phys. 4, 67 (1962)
- 2 Condon, E.U., Altar, W., Eyring, H.: J. Chem. Phys.
5, 753 (1937)
- 3 Condon, E.U.: Rev. Mod. Phys. 9, 432 (1937)
- 4 Eyring, H., Liu, H., Caldwell, D.: Chem. Rev. 68, 525 (1968)
- 5 Kauzmann, W., Walter, J., Eyring, H.: Chem. Rev.
26, 339 (1940)
- 6 Moffit, W., Moscowitz, A.: J. Chem. Phys. 30, 648 (1959)
- 7 Ruch, E., Schönhofer, A.: Theoret. Chim. Acta 19, 225 (1970)
- 8 Mead, A., Ruch, E., Schönhofer, A.: Theoret. Chim. Acta
29, 269 (1973)
- 9 Mead, A.: Topics Curr. Chem. 49, 1 (1974)
- 10 Ruch, E.: Theoret. Chim. Acta 11, 183 (1968)
- 11 Haase, D., Ruch, E.: Theoret. Chim. Acta 29, 189 (1973)
- 12 Haase, D., Ruch, E.: Theoret. Chim. Acta 29, 235 (1973)
- 13 Weigang, O.E., Höhn, E.G.: J. Amer. Chem. Soc.
88, 3673 (1966)
- 14 Höhn, E.G., Weigang, O.E.: J. Chem. Phys. 48, 1127 (1968)
- 15 Buckingham, A.D., Stiles, P.J.: Accts. Chem. Res.
7, 258 (1974)
- 16 Schellman, J.A.: J. Chem. Phys. 44, 55 (1966)
- 17 Schellman, J.A.: Accts. Chem. Res. 1, 144 (1968)
- 18 Moffit, W., Woodward, R.B., Moscowitz, A., Klyne, W.,
Djerassi, C.: J. Amer. Chem. Soc. 83, 4013 (1961)
- 19 Buckingham, A.D.: Adv. Chem. Phys. 12, 107 (1967)
- 20 Snatzke, G., Eckhardt, G.: Tetrahedron 24, 4543 (1968)
- 21 Snatzke, G., Klein, H.: Chem. Ber. 105, 224 (1972)
- 22 Snatzke, G.: persönliche Mitteilung
- 23 Ruch, E., Runge, W., Kresze, G.: Angew. Chem. 85, 10 (1973)
- 24 Bijvoet, J.M.: Endeavour 14, 71 (1955)
- 25 Ruch, E.: in Vorbereitung

Lebenslauf

Am 31. Mai 1945 wurde ich, Bernd Richter, als Sohn von Artur Richter und seiner Ehefrau Melitta Richter, geb. Teichert, in Berlin geboren.

In der Zeit von 1951 bis 1957 besuchte ich die Grundschule, anschließend bis 1959 die Mittelschule und danach den mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweig des Lessing- Gymnasiums in Berlin Wedding, wo ich am 26.2.1964 die Reifeprüfung ablegte.

Am 20.4.1964 immatrikulierte ich mich an der Freien Universität Berlin für das Fach Chemie, legte am 9.5.1966 die Diplom-Vorprüfung und am 30.6.1969 die Diplom-Hauptprüfung ab.

Die Diplomarbeit mit dem Thema: "Gruppen- und Darstellungstheoretische Behandlung einer Abzählformel von G. Pólya" verfaßte ich unter Anleitung von Herrn Prof.Dr. E. Ruch am Institut für Quantenchemie der Freien Universität Berlin.

Seit dem 15.5.1973 arbeite ich als wissenschaftlicher Assistent am Fachbereich Chemie der Freien Universität Berlin.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren:

Anorganische Chemie:	K.F. Jahr, W. Schulze, J. Jander
Organische Chemie:	G. Manecke, W. Broser, D. Rewicki
Physikalische Chemie:	K. Plieth, K. Vetter
Quantenchemie:	E. Ruch, A. Schönhofer
Mikrochemie:	E. Wiesenberger
Experimentalphysik:	M. Lassen
Mathematik:	G. Berendt
Kristallographie:	K. Plieth, H. Bradaczek

